

**SLIVER HALIDE PHOTOGRAPHIC EMULSION, AND SILVER HALIDE PHOTOGRAPHIC SENSITIVE MATERIAL CONTAINING THE SAME**

**Patent number:** JP10171058  
**Publication date:** 1998-06-26  
**Inventor:** YAMASHITA KATSUHIRO; KOBAYASHI KATSU  
**Applicant:** FUJI PHOTO FILM CO LTD  
**Classification:**  
- **International:** G03C1/12; G03C1/14; G03C1/22  
- **European:**  
**Application number:** JP19960333785 19961213  
**Priority number(s):**

**Abstract of JP10171058**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a silver halide emulsion having high light absorbance per unit area of each grain surface and a photographic sensitive material containing this emulsion and having high sensitivity by incorporating an anionic dye and a cationic dye either having a specified valence or more and both in a specified proportion of a saturation coating amount or more in total.

**SOLUTION:** The silver halide photographic emulsion contains an anionic dye and a cationic dye and either of the dyes has 2 or more valences, and the total addition amounts of both dyes are  $\geq 160\%$  of a saturation coating amount. The silver halide photographic sensitive material is provided with at least one emulsion layer containing such a emulsion. The anionic dye has positive charge and the cationic dye has negative charge.

---

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-171058

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月26日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

G 0 3 C 1/12

G 0 3 C 1/12

1/14

1/14

1/22

1/22

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 31 頁)

(21) 出願番号 特願平8-333785

(22) 出願日 平成8年(1996)12月13日

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 山下 克宏

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(72) 発明者 小林 克

神奈川県南足柄市中沼210番地 富士写真

フイルム株式会社内

(74) 代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含むハロゲン化銀写真感光材料

(57) 【要約】

【課題】 粒子表面の単位面積当たりの光吸収率の高いハロゲン化銀乳剤及び該乳剤を含有した高感度な写真感光材料を提供する。

【解決手段】 (1) アニオン性色素とカチオン性色素を含有し、かつアニオン色素またはカチオン色素のいずれかの電荷が2価以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有したハロゲン化銀写真感光材料、及び(2) 増感色素の総添加量が飽和被覆量の160%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有した(1)に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性色素とカチオン性色素を含有し、かつアニオン色素またはカチオン色素のいずれかの電荷が2価以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 請求項1に記載のハロゲン化銀乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有したハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項3】 アニオン性色素とカチオン性色素の総添加量が飽和被覆量の160%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有した請求項1に記載のハロゲン化銀写真感光材料およびその製造方法。

【請求項4】 請求項3に記載のハロゲン化銀乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有したハロゲン化銀写真感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、分光増感されたハロゲン化銀写真乳剤および該乳剤を用いたハロゲン化銀写真感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】ハロゲン化銀写真感光材料の感度は、粒子の光吸収率、分光増感効率を含めた潜像形成効率および最小潜像サイズで決定される。このうち粒子の光吸収率向上技術に関してこれまでに公知になっている幾つかの技術を以下に示した。米国特許5,494,789号などで開示された高アスペクト比平板粒子乳剤技術は、粒子表面積が増加するので一粒子あたりの色素吸着量を増すことができ、結果として光吸収率を向上させることができる技術である。しかしながら高アスペクト比化などによる粒子表面積の増加には限度があり、一粒子の光吸収率を向上させるには粒子の大サイズ化が必要となる。一粒子あたりの粒子表面積を増加させる方法としてはほかに、特開昭58-106532号、特開昭60-221320号に記載の粒子の一部分に穴をあける方法や、あるいは米国特許第4,643,966号に記載のラッフル粒子などがある。しかしこれらの方法では粒子の形態が不安定で実用上は極めて困難が伴う。また米国特許第5,302,499号は分光増感特性と粒子厚みを最適にした層構成を行うことにより、光吸収率が向上することを開示している。しかし粒子厚みを最適化することによる光吸収率向上も高々10%程度である。したがって、安定な粒子形態で粒子サイズを小さく保ったまま一粒子の光吸収率を飛躍的に向上させるには粒子の単位表面積あたりの光吸収率を向上させることが必要である。このためには増感色素の吸着密度を高めることが必要となるが、通常の分光増感色素はほぼ最密充填で単分子層で吸着し、それ以上吸着することはない。

【0003】以下に増感色素を粒子表面に多層吸着させ

るために提案された方法を述べる。ピー・ビー・ギルマン・ジュニア（P.B.Gilman, Jr.）らは、フォトグラフィック・サイエンス・アンド・エンジニアリング（Photographic Science and Engineering）第20巻3号、第97頁（1976年）において、1層目にカチオン色素を吸着させ、さらに2層目にアニオン色素を静電力を用いて吸着させた。またジー・ビー・バード（G.B.Bird）らは米国特許3,622,316号において、複数の色素をハロゲン化銀に多層吸着させ、フェルスター（Forster）型励起エネルギー移動の寄与によって増感させた。しかしながらこれらの特許および文献の方法でもハロゲン化銀粒子の単位表面積あたりの光吸収率の点では不十分であり、さらなる技術開発を行う必要があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、粒子表面の単位表面積あたりの光吸収率の高いハロゲン化銀乳剤及び該乳剤を利用した高感度な写真感光材料を提供することである。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、下記の（1）～（2）によって達成された。

（1）アニオン性色素とカチオン性色素を含有し、かつアニオン色素またはカチオン色素のいずれかの電荷が2価以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有したハロゲン化銀写真感光材料。

（2）増感色素の総添加量が飽和被覆量の160%以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤及び該ハロゲン化銀写真乳剤を含有したハロゲン化銀乳剤層を少なくとも一層有した（1）に記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【0006】本発明においてカチオン性あるいはアニオン性の色素とは、それぞれ正電荷または負電荷を有する色素を指す。上記の方法で色素をハロゲン化銀粒子表面上に多層吸着させることができ、ハロゲン化銀粒子表面の単位表面積あたりの増感色素による光吸収強度を100以上にすることができた。前記の「光吸収強度」とは単位表面積あたりの増感色素による光吸収強度をいい、ここで単位表面積あたりの増感色素による光吸収強度とは、粒子の単位表面積に入射する光量を $I_0$ 、該表面で増感色素に吸収された光量を $I$ としたときの光学濃度 $\log(I_0/(I_0-I))$ を波数 $(\text{cm}^{-1})$ に対して積分した値と定義し、積分範囲は $5000\text{ cm}^{-1}$ から $35000\text{ cm}^{-1}$ までである。光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を含むハロゲン化銀写真乳剤では光吸収強度が100以上のハロゲン化銀粒子を全ハロゲン化銀粒子の1/2以上含むことが好ましい。また、光吸収強度は100以上10000以下が好ましい。写真感光材料の種類によっては、より狭い波数範囲で強い吸収を

持つことが必要であるため、光吸収強度の90%以上が  $x \text{ cm}^{-1}$  から  $x + 5000 \text{ cm}^{-1}$  (ただし  $x$  は前記範囲の光吸収強度が最大になる値、 $5000 \text{ cm}^{-1} < x < 30000 \text{ cm}^{-1}$ ) の積分区間に集中するように色素種を選択することがより好ましい。本発明での飽和被覆量とは増感色素の分子占有面積を  $80 \text{ \AA}^2$  としたときに乳剤粒子表面を完全に被覆する増感色素量である。

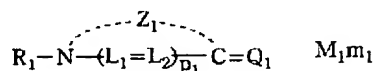
## 【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳細に説明する。本発明で用いられるカチオン性の色素は、下記一般式(I)で表されるものが好ましい。

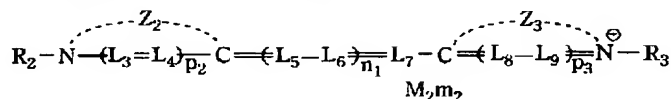
一般式(I)

## 【0008】

## 【化1】



【0009】式(I)中、 $\text{Q}_1$ はメチン色素を形成するために必要なメチン基又はポリメチン基を表す。 $\text{Q}_1$ によりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましくはシアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素、3核メロシアニン色素、アロポーラー色\*



【0011】一般式(I)および(II)中、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ および $\text{Z}_3$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表し、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ および $\text{Z}_3$ が表す好ましい含窒素複素環核としては、チアゾール、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ジヒドロナフトチアゾール、セレナゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、ジヒドロナフトセレナゾール、オキサゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール、ピリジン、キノリン、イミダゾ [4,5-b] キノキサジンまたは3,3-ジアルキルインドレニン等の含窒素複素環核が挙げられる。より好ましい含窒素複素環核としては、ベンゾチアゾール、ナフトチアゾール、ジヒドロナフトチアゾール、ベンゾセレナゾール、ナフトセレナゾール、ジヒドロナフトセレナゾール、ベンズオキサゾール、ナフトオキサゾール、ベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール等の含窒素複素環核を表す場合である。前記の $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ および $\text{Z}_3$ が表す含窒素複素環核は置換基を一個以上有していてもよい。置換基としては特に制限はないが、 $\text{Z}_1$ 、 $\text{Z}_2$ および $\text{Z}_3$ が表す含窒素複素環核がベンズイミダゾール、ナフトイミダゾール以外を表す場合の好ましい置換基をVとするとVの例としては、低級アルキル基(分岐していても更に置換基(例えば、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基、アリーロキシ基、アリールチオ

\*素、ヘミシアニン色素、スチリル色素などが挙げられる。これらの色素の詳細については、エフ・エム・ハーマー(F.M. Harmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-シアニンダイズ・アンド・リレイティッド・コンパウンズ(Heterocyclic Compounds-Cyanine Dyes and Related Compounds)」、ジョン・ウィリー・アンド・サンズ(John Wiley & Sons)社-ニューヨーク、ロンドン、1964年刊、デー・エム・スターマー(D.M. Sturmer)著「ヘテロサイクリック・コンパウンズ-スペシャル・トピックス・イン・ヘテロサイクリック・ケミストリー(Heterocyclic Compounds-Special topics in heterocyclic chemistry)」、第18章、第14節、第482から515頁などに記載されている。シアニン色素、メロシアニン色素、ロダシアニン色素の一般式は、米国特許第5,340,694号第21、22頁の(XI)、(XII)、(XIII)に示されているものが好ましい。本発明で用いられるカチオン性の色素は、下記一般式(II)で表されるものがさらに好ましい。

一般式(II)

## 【0010】

## 【化2】

基、アルコキシ基、アルキルチオ基、アルコキシカルボニル基等)を有していてもよい。より好ましくは総炭素数8以下のアルキル基。例えば、メチル基、エチル基、ブチル基、クロロエチル基、2,2,3,3-テトラフルオロプロピル基、ヒドロキシ基、ベンジル基、メトキシエチル基、エチルチオエチル基、エトキシカルボニルエチル基等が、挙げられる。) 、低級アルコキシ基(更に置換基を有していてもよい。置換基の例としては前記アルキル基の置換基の例として挙げたものと同じ置換基等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルコキシ基で、例えばメトキシ基、エトキシ基、ペンチルオキシ基、エトキシメトキシ基、メチルチオエトキシ基、フェノキシエトキシ基、ヒドロキシエトキシ基、クロロプロポキシ基等が挙げられる。) 、ヒドロキシ基、ハロゲン原子、アリール基(例えば、フェニル基、トリル基、アニシル基、クロロフェニル基等)、複素環基(例えばチエニル基、フリル基、ピリジル基等)、アリーロキシ基(例えば、トリロキシ基、アニシルオキシ基、フェノキシ基、クロロフェノキシ基)、アリールチオ基(例えば、トリルチオ基、クロロフェニルチオ基、フェニルチオ基)、低級アルキルチオ基(更に置換されていてもよく置換基の例としては、前記低級アルキル基の置換基の例として挙げたもの等が挙げられる。より好ましくは総炭素数8以下のアルキルチオ基で、例えばメチルチオ

基、エチルチオ基、ヒドロキシエチルチオ基、クロロエチルチオ基、ベンジルチオ基等)、アシルアミノ基(より好ましくは総炭素数8以下のアシルアミノ基、例えばアセチルアミノ基、ベンゾイルアミノ基、メタンスルホニルアミノ基、ベンゼンスルホニルアミノ基等)、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、パーフルオロアルキル基(より好ましくは総炭素数5以下のパーフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等)及びアシル基(より好ましくは総炭素数8以下のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基等)が挙げられる。またZ<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>が表す含窒素複素環核がベンズイミダゾール、ナフトイミダゾールを表す場合の好ましい置換基の例としては、ハロゲン原子、シアノ基、低級アルコキシカルボニル基(より好ましくは総炭素数6以下のアルコキシカルボニル基、例えばエトキシカルボニル基、ブトキシカルボニル基等)、パーフルオロアルキル基(より好ましくは総炭素数5以下のパーフルオロアルキル基、例えばトリフルオロメチル基、ジフルオロメチル基等)及びアシル基(より好ましくは総炭素数8以下のアシル基、例えばアセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、ベンゼンスルホニル基等)が挙げられる。Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>は同一でも異なってもよい。

【0012】Z<sub>1</sub>、Z<sub>2</sub>およびZ<sub>3</sub>が表す含窒素複素環核の具体例としては、例えば、ベンゾチアゾール、5-メチルベンゾチアゾール、6-メチルベンゾチアゾール、5-エチルベンゾチアゾール、5,6-ジメチルベンゾチアゾール、5-メトキシベンゾチアゾール、6-メトキシベンゾチアゾール、5-ブトキシベンゾチアゾール、5,6-ジメトキシベンゾチアゾール、5-メトキシ-6-メチルベンゾチアゾール、5-クロロベンゾチアゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾチアゾール、5-フェニルベンゾチアゾール、5-アセチルアミノベンゾチアゾール、6-プロピオニルアミノベンゾチアゾール、5-ヒドロキシベンゾチアゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾチアゾール、5-エトキシカルボニルベンゾチアゾール、5-カルボキシベンゾチアゾール、ナフト[1,2-d]チアゾール、ナフト[2,1-d]チアゾール、5-メチルナフト[1,2-d]チアゾール、8-メトキシナフト[1,2-d]チアゾール、8,9-ジヒドロナフトチアゾール、3,3-ジエチルインドレニン、3,3-ジプロピルインドレニン、3,3-ジメチルインドレニン、3,3,5-トリメチルインドレニン、ベンゾセリナゾール、5-メチルベンゾセリナゾール、6-メチルベンゾセリナゾール、5-メトキシベンゾセリナゾール、6-メトキシベンゾセリナゾール、5-クロロベンゾセリナゾール、5,6-ジメチルベンゾセリナゾール、5-ヒドロキシベンゾセリナゾール、5-ヒドロキシ-6-メチルベンゾセリナゾール、5,6-ジメ

10

20

30

40

50

トキシベンゾセリナゾール、5-エトキシカルボニルベンゾセリナゾール、ナフト[1,2-d]セリナゾール、ナフト[2,1-d]セリナゾール、ベンゾオキサゾール、5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、5-メトキシベンゾオキサゾール、5-フェニルベンゾオキサゾール、5-フェネチルベンゾオキサゾール、5-フェノキシベンゾオキサゾール、5-クロロベンゾオキサゾール、5-クロロ-6-メチルベンゾオキサゾール、5-フェニルチオベンゾオキサゾール、6-エトキシ-5-ヒドロキシベンゾオキサゾール、6-メトキシベンゾオキサゾール、ナフト[1,2-d]オキサゾール、ナフト[2,1-d]オキサゾール、ナフト[2,3-d]オキサゾール、1-エチル-5-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-5-クロロベンズイミダゾール、1-エチル-5,6-ジクロロベンズイミダゾール、1-エチル-6-クロロ-5-シアノベンズイミダゾール、1-エチル-6-クロロ-5-トリフルオロメチルベンズイミダゾール、1-エチル-6-フルオロ-5-シアノベンズイミダゾール、1-プロピル-5-ブトキシカルボニルベンズイミダゾール、1-ベンジル-5-メチルスルホニルベンズイミダゾール、1-アリル-5-クロロ-6-アセチルベンズイミダゾール、1-エチルナフト[1,2-d]イミダゾール、1-エチルナフト[2,3-d]イミダゾール、1-エチル-6-クロロナフト[2,3-d]イミダゾール、2-キノリン、4-キノリン、8-フルオロ-4-キノリン、6-メチル-2-キノリン、6-ヒドロキシ-2-キノリン、6-メトキシ-2-キノリン等が挙げられる。

【0013】一般式(I)および(II)中のR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>はアルキル基またはアラルキル基を表し、好ましくはアラルキル基である。ここで述べたアルキル基とはアルケニル基、アルキニル基も含むものとし、例えば、炭素原子1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の無置換アルキル基(例えば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、ヘキシル、オクチル、ドデシル、オクタデシル)、炭素数1から18、好ましくは1から7、特に好ましくは1から4の置換アルキル基(置換基としては、Vの説明で記載したものなど)が挙げられる。アルケニル基としては、炭素数2から18、好ましくは2から7、特に好ましくは2から4のアルケニル基(例えば、エチニル、1-メチル-エチニル、1,2-ジメチルエチニル、(1-プロペニル)、(2-ブテニルなど)であり、置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。アルキニル基としては、炭素数2から18、好ましくは2から7、特に好ましくは2から4のアルキニル基(例えば、エチニル、プロピニルなど)であり、置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。またアラルキル基としては、炭素数7から24、好ましくは7から16のアラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基、3-フェニル-プロピル基など)であり、

置換されていてもよい。置換基としてはVの説明で記載したものなどが挙げられる。

【0014】本発明においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>は色素全体で2価以上の正電荷を有するようにアンモニウム塩で置換されたアルキル基あるいはアラルキル基がより好ましい。アンモニウム塩で置換されたアルキル基、あるいはアラルキル基とは、それぞれアンモニオ基で置換されたアルキル基、あるいはアラルキル基を意味する。R<sub>1</sub>はアンモニオ基で置換されたアルキル基またはアラルキル基であればいかなるものでもかまわないが、ここで言うアンモニオ基とは含窒素複素環の4級塩も含むものとする。好ましいアンモニオ基としては、炭素数1から7の無置換トリアルキルアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリプロピルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基、ジメチルエチルアンモニオ基、ジブチルエチルアンモニオ基）、炭素数1から7の置換トリアルキルアンモニオ基（置換基としては前述のVで表されるものなどが挙げられる。例えば、トリクロロメチルアンモニオ基、トリ（2-メトキシ）エチルアンモニオ基、トリ（3, 3-ジクロロプロピル）アンモニオ基、ジブチル（2-ヒドロキシエチル）アンモニオ基）、炭素数1から18の含窒素複素環窒素4級塩（例えば、1-ピリジニオ基、1-メチルピリジニオ-4-イル基、1-キノリニオ基、3-チアゾリニオ基が挙げられ、これらは更に前述の置換基Vなどで置換されていても良い）などが挙げられる。R<sub>1</sub>としてより好ましくは、炭素数1から4の無置換トリアルキルアンモニオ基（例えば、トリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、トリプロピルアンモニオ基、トリブチルアンモニオ基）、及びピリジニオ基であり、特に好ましくはトリメチルアンモニオ基、トリエチルアンモニオ基、及びピリジニオ基である。本発明においてR<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、及びR<sub>3</sub>はアニオン性の置換基（例えばスルホ基、カルボキシル基）を有していても良いが、その数は色素全体でアンモニオ基の数よりは多くなることが好ましい。

【0015】一般式（I）及び（I'）中のL<sub>1</sub>、L<sub>2</sub>、L<sub>3</sub>、L<sub>4</sub>、L<sub>5</sub>、L<sub>6</sub>、L<sub>7</sub>、L<sub>8</sub>及びL<sub>9</sub>はそれぞれ独立にメチン基を表す。L<sub>1</sub>〜L<sub>9</sub>で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては例えば置換もしくは無置換の炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキル基（例えばメチル基、エチル基、2-カルボキシルエチル基）、置換もしくは無置換の炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリール基（例えばフェニル基、o-カルボキシフェニル基）、置換もしくは無置換の炭素数3から20、好ましくは炭素数4から15、さらに好ましくは炭素数6から10の複素環基（例えばN、N-ジエチルバルビツール酸基）、ハロゲン原子（例えば塩素、臭素、

フッ素、ヨウ素）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルコキシ基（例えばメトキシ基、エトキシ基）、炭素数1から15、好ましくは炭素数1から10、さらに好ましくは炭素数1から5のアルキルチオ基（例えばメチルチオ基、エチルチオ基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールオキシ基（例えばフェノキシ基）、炭素数6から20、好ましくは炭素数6から15、さらに好ましくは炭素数6から10のアリールチオ基（例えばフェニルチオ基）、炭素数0から15、好ましくは炭素数2から10、さらに好ましくは炭素数4から10のアミノ基（例えば、N、N-ジフェニルアミノ基、N-メチル-N-フェニルアミノ基、N-メチルピペラジノ基）などが挙げられる。また他のメチン基と環を形成してもよい。

【0016】p<sub>1</sub>、p<sub>2</sub>およびp<sub>3</sub>は0または1を表す。n<sub>1</sub>は0、1、2、または3を表す。M<sub>1</sub>及びM<sub>2</sub>は色素のイオン電荷を中性にするために必要な陰イオンの存在を示すために式中に含まれている。陰イオンは無機陰イオンあるいは有機陰イオンのいずれであってもよく、ハロゲン陰イオン（例えばフッ素イオン、塩素イオン、ヨウ素イオン）、置換アリールスルホン酸イオン（例えばp-トルエンスルホン酸イオン、p-クロルベンゼンスルホン酸イオン）、アリールジスルホン酸イオン（例えば1, 3-ベンゼンジスルホン酸イオン、1, 5-ナフタレンジスルホン酸イオン）、アルキル硫酸イオン（例えばメチル硫酸イオン）、硫酸イオン、チオシアン酸イオン、過塩素酸イオン、テトラフルオロホウ酸イオン、ピクリン酸イオン、酢酸イオン、トリフルオロメタンスルホン酸イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。m<sub>1</sub>およびm<sub>2</sub>は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。以下に具体的な色素を示す。

【0017】

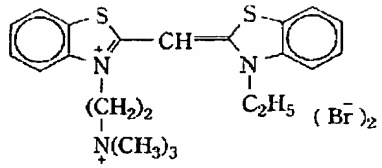
【化3】

【 0 0 1 8 】

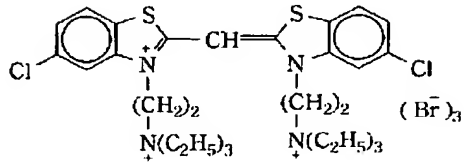
【 化 4 】

9

S - (1)

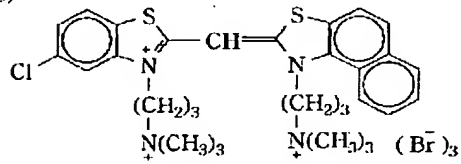


S - (2)

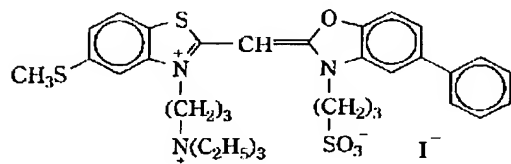


10

S - (3)

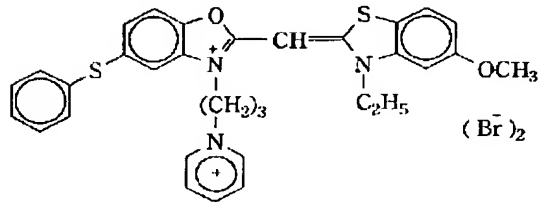


S - (4)



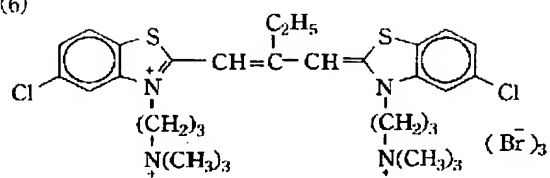
20

S - (5)

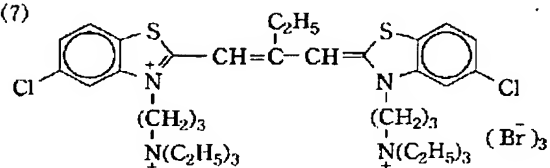


30

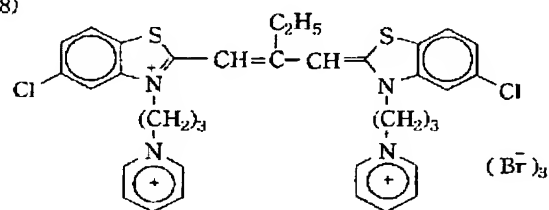
S-(6)



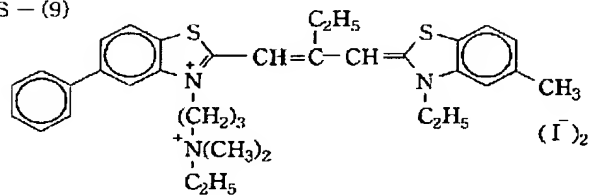
S-(7)



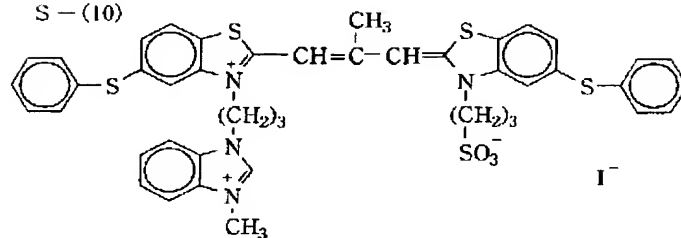
S-(8)



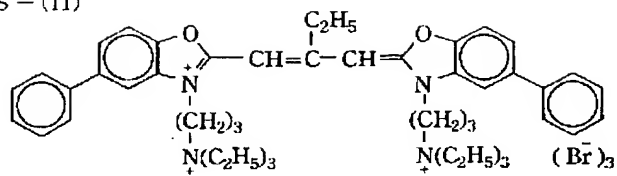
S-(9)



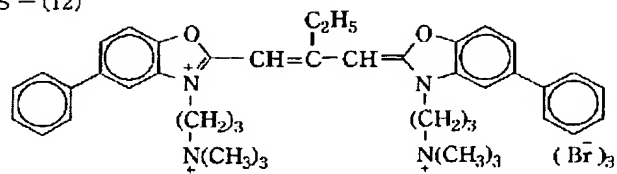
S-(10)



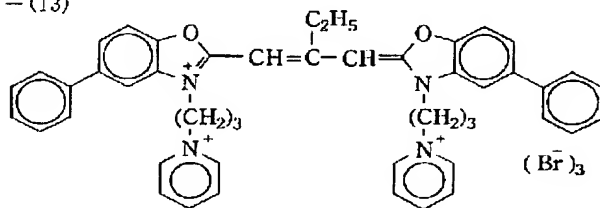
S - (11)



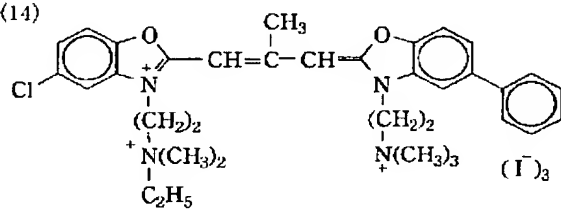
S - (12)



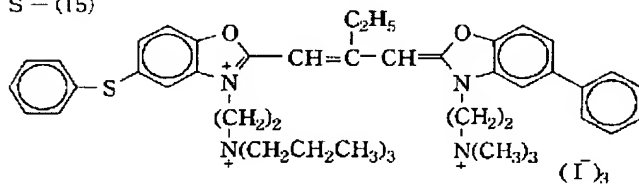
S - (13)



S - (14)



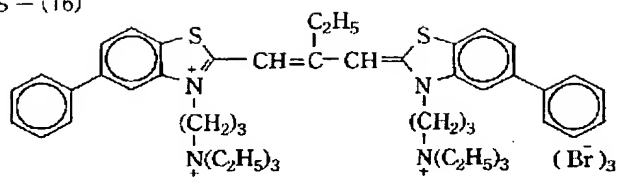
S - (15)



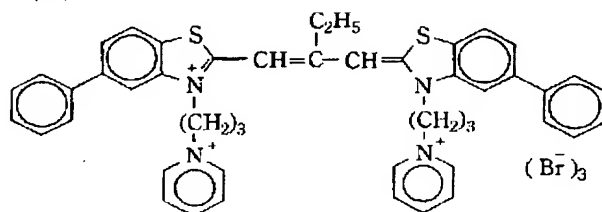
15

16

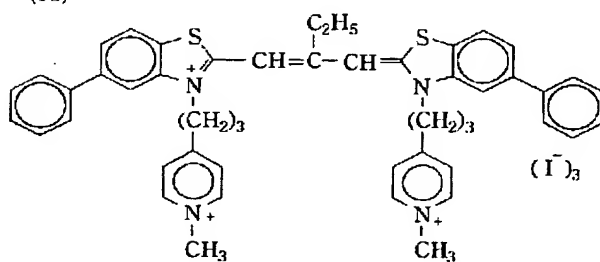
S-(16)



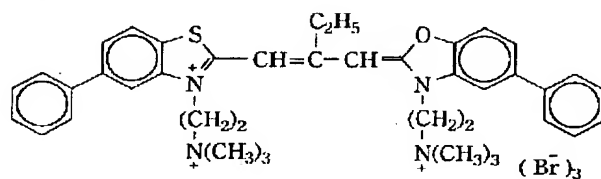
S-(17)



S-(18)



S-(19)

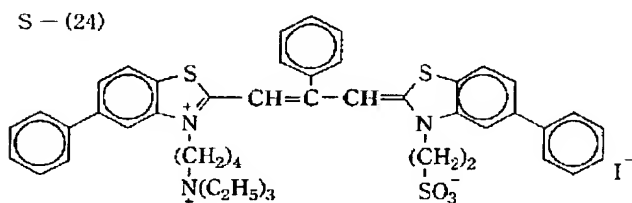
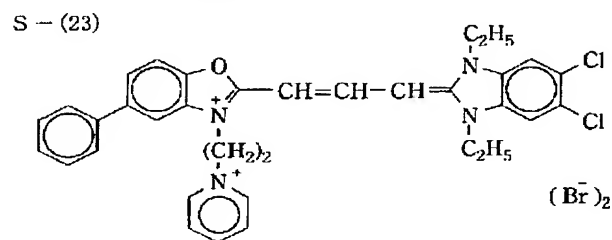
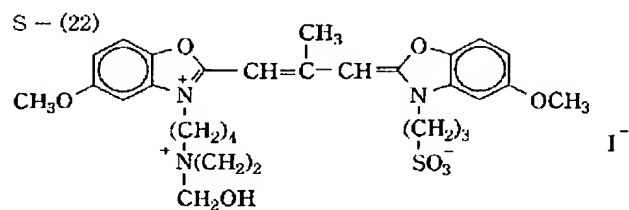
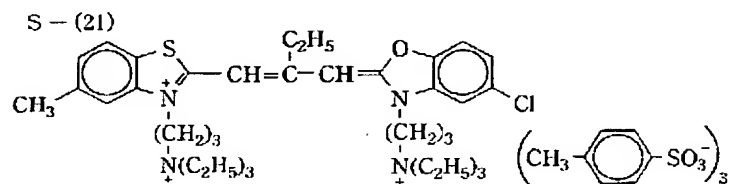
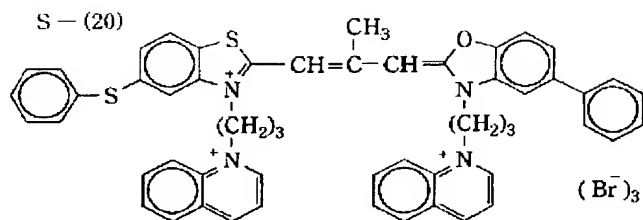


【0021】

【化7】

17

18



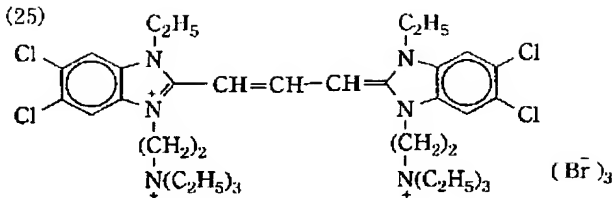
【0022】

【化8】

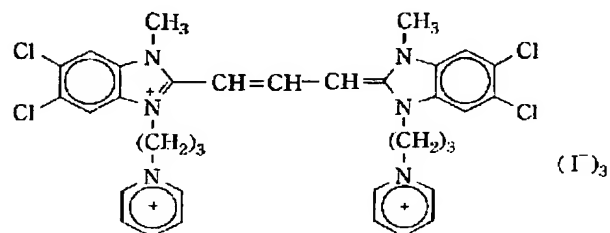
19

20

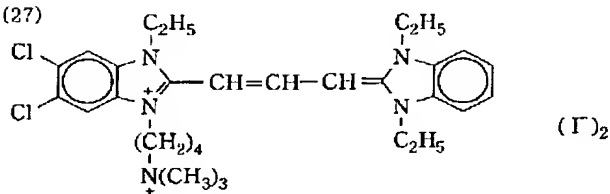
S - (25)



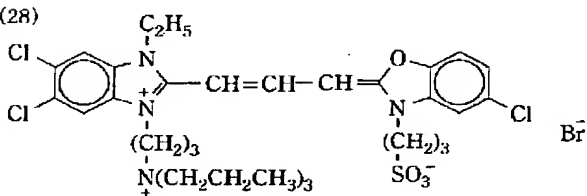
S - (26)



S - (27)



S - (28)



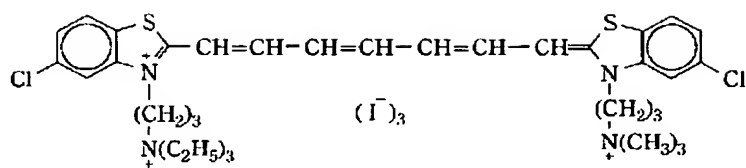
【 0 0 2 3 】

【 化 9 】

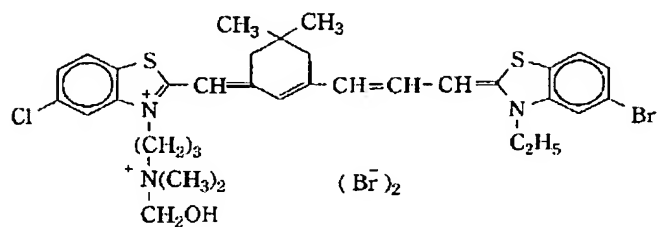
21

22

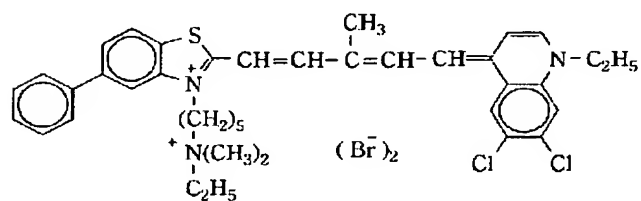
S - (29)



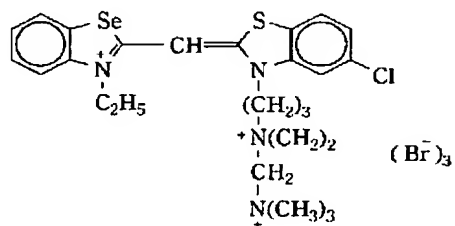
S - (30)



S - (31)



S - (32)

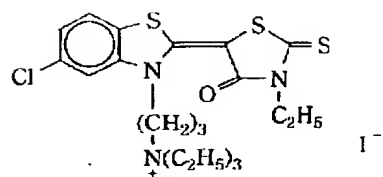


【 0 0 2 4 】

【 化 1 0 】

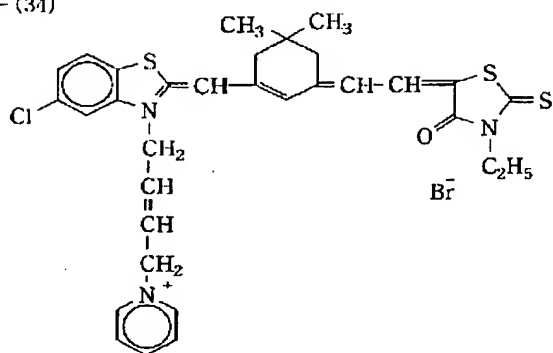
23

S - (33)

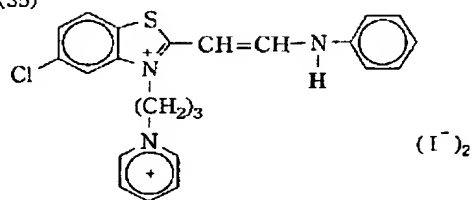


24

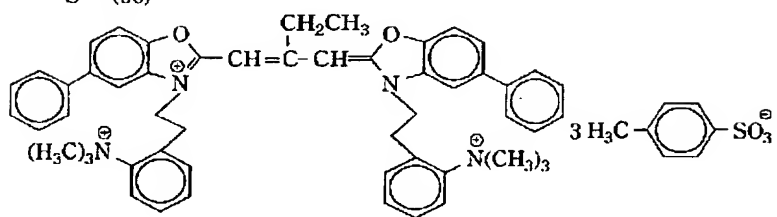
S - (34)



S - (35)



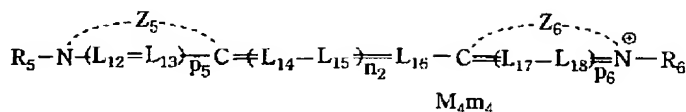
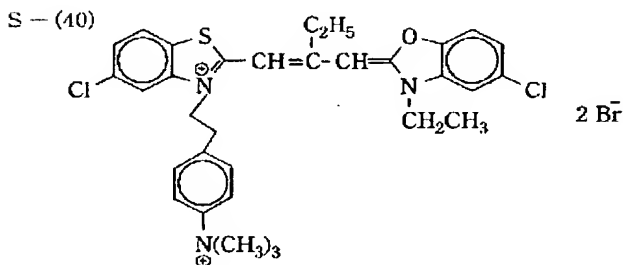
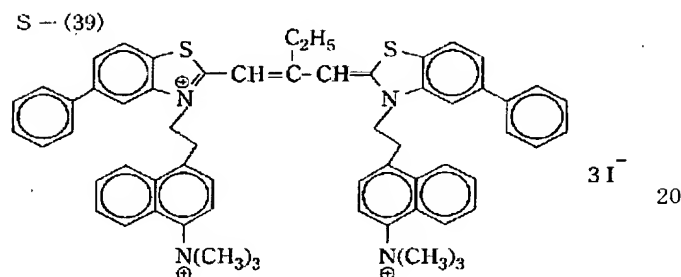
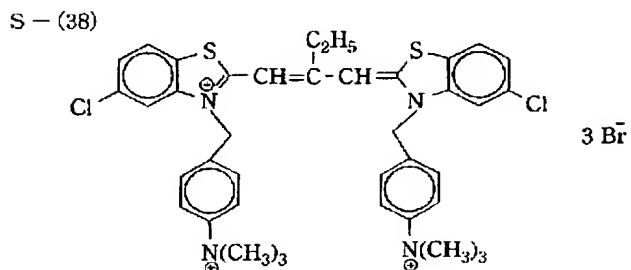
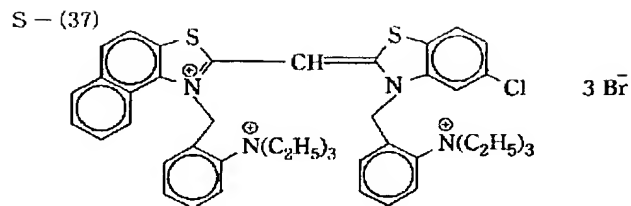
S - (36)



【0025】

【化11】

25



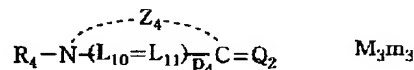
26

【0026】本発明で用いられるアニオン性の色素は、下記一般式 (I I I) で表されることが好ましい。

一般式 (I I I)

【0027】

【化12】



【0028】式 (I I I) 中、 $Q_2$ はメチン色素を形成するために必要なメチン基又はポリメチン基を表す。 $Q_2$ によりいかなるメチン色素を形成することも可能であるが、好ましいメチン色素としては、例えば  $Q_1$ で挙げられたメチン色素を挙げることができる。本発明で用いられるアニオン性の色素は、下記一般式 (I V) で表されることがさらに好ましい。

一般式 (I V)

【0029】

【化13】

【0030】一般式 (I I I) および (I V) 中の  $Z_4$ 、 $Z_5$ 及び  $Z_6$ は、同一でも異なってもよく、5員または6員の含窒素複素環核形成原子群を表し、好ましい含窒素複素環としては前述の  $Z_1$ 、 $Z_2$ および  $Z_3$ の形成する好ましい含窒素複素環として挙げた含窒素複素環を挙げることができる。また  $Z_4$ 、 $Z_5$ 及び  $Z_6$ が表す含窒素複素環核は置換基を一個以上有していてもよく、好ましい置換基の例としては、前述の  $Z_1$ 、 $Z_2$ および  $Z_3$ が有していてもよい、好ましい置換基として挙げた置換基に加えて、スルホ基、スルホアルキル基、カルボキシル基等が挙げられる。 $Z_4$ 、 $Z_5$ 及び  $Z_6$ が表す含窒素複素環核の具体例としては、前記の  $Z_1$ 、 $Z_2$ および  $Z_3$ が表す含窒素複素環核の具体例として挙げたものを挙げることができる。

【0031】 $R_4$ 、 $R_5$ 及び  $R_6$ はアニオン性の置換基を有したアルキル基またはアラルキル基を表し、好ましく

はアラルキル基である。アルキル基あるいはアラルキル基としては、 $R_1$ 、 $R_2$ および  $R_3$ が表す好ましいアルキル基あるいはアラルキル基として挙げたものを挙げることができる。本発明で言うアニオン性の置換基とは、負電荷を有した置換基であり、中性あるいは弱アルカリ性条件下で解離しやすい原子団、特に水素原子を有する置換基である。例えば、スルホ基 ( $-SO_3^-$ )、硫酸基 ( $-OSO_3^-$ )、カルボキシル基 ( $-CO_2^-$ )、リン酸基 ( $-PO_3^-$ )、アルキルスルフォニルカルバモイルアルキル基 (例えばメタンスルフォニルカルバモイルメチル基)、アシルカルバモイルアルキル基 (例えば、アセチルカルバモイルメチル基)、アシルスルファモイルアルキル基 (例えば、アセチルスルファモイルメチル基)、アルキルスルフォニルスルファモイルアルキル基 (例えばメタンスルフォニルスルファモイルメチル基) が挙げられる。本発明において  $R_4$ 、 $R_5$ 及び  $R_6$ は色素全体で2価以上の負電荷を

有するように、上記アニオン性の置換基を複数個有することがより好ましい。

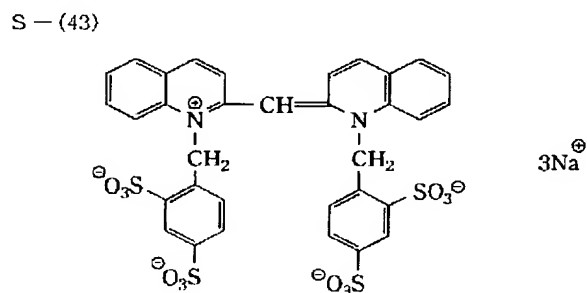
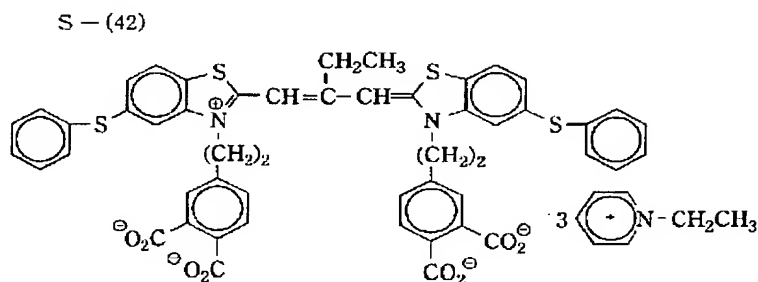
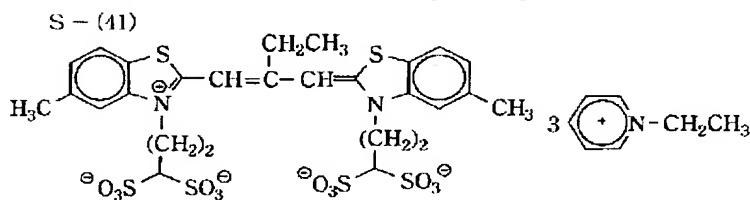
【0032】 $p_4$ 、 $p_5$ 、および $p_6$ は0または1を表す。 $L_{10}$ 、 $L_{11}$ 、 $L_{12}$ 、 $L_{13}$ 、 $L_{14}$ 、 $L_{15}$ 、 $L_{16}$ 、 $L_{17}$ 、及び $L_{18}$ はそれぞれ独立にメチン基を表す。 $L_{10} \sim L_{18}$ で表されるメチン基は置換基を有していてもよく、置換基としては $L_1 \sim L_9$ が有していても良い置換基として挙げた置換基を挙げることができる。また他のメチン基と環を形成してもよい。

【0033】 $n_2$ は0、1、2、または3を表す。 $M_3$ および $M_4$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要な陽イオンを表す。典型的な陽イオンとしては水素イオン\*

\* ( $H^+$ )、アルカリ金属イオン（例えばナトリウムイオン、カリウムイオン、リチウムイオン）、アルカリ土類金属イオン（例えばカルシウムイオン）などの無機陽イオン、アンモニウムイオン（例えばアンモニウムイオン、テトラアルキルアンモニウムイオン、ピリジニウムイオン、エチルピリジニウムイオン）などの有機イオンが挙げられる。さらに、イオン性ポリマーまたは色素と逆電荷を有する他の色素を用いても良い。 $m_3$ 及び $m_4$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。以下に具体的な色素の例を示す。

【0034】

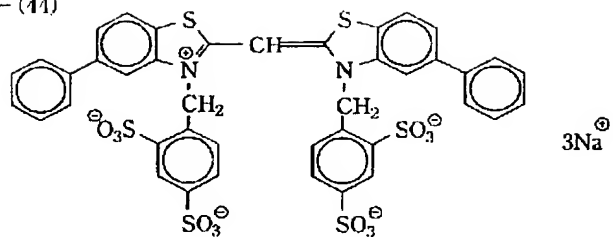
【化14】



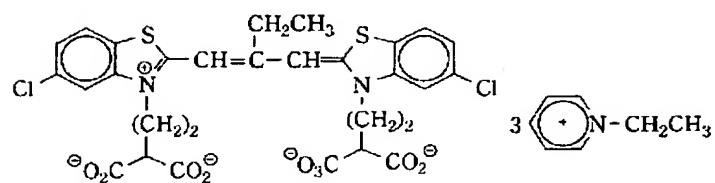
【0035】

【化15】

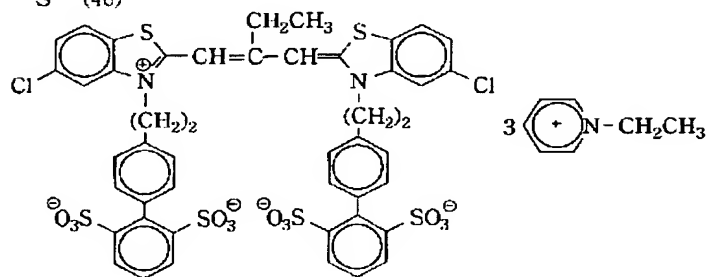
S - (41)



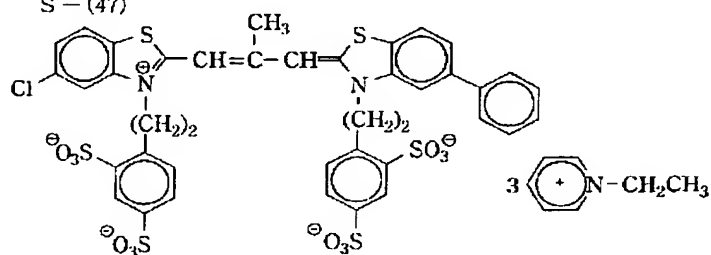
S - (45)



S - (46)



S - (47)

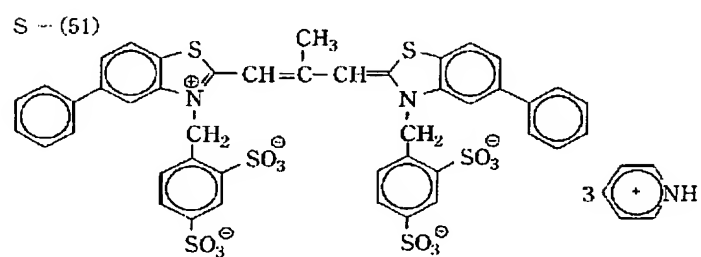
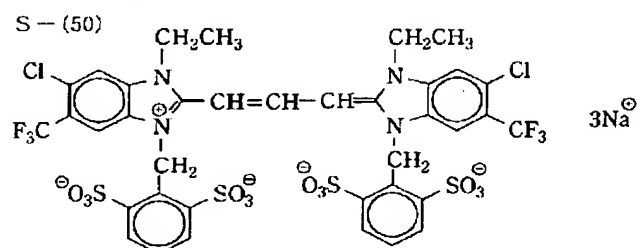
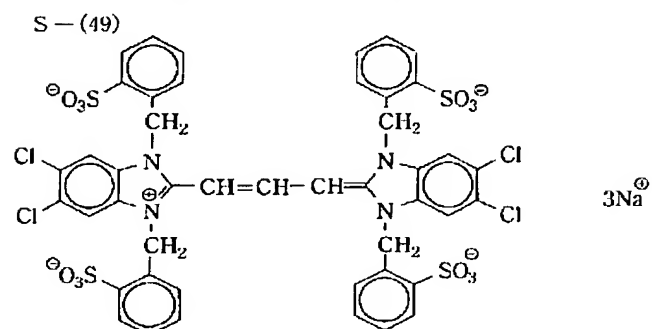
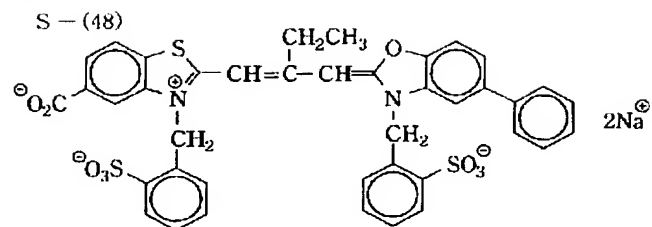


【 0 0 3 6 】

【 化 1 6 】

31

32



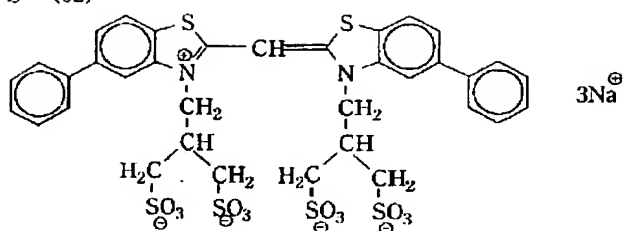
【0037】

【化17】

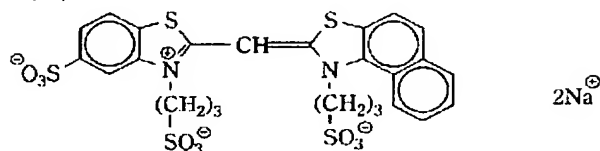
33

34

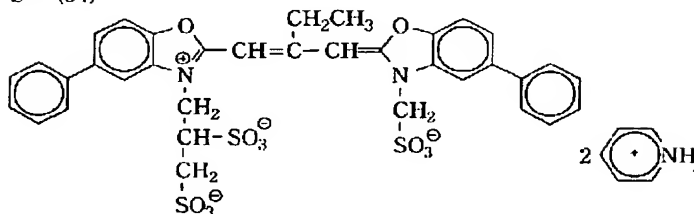
S-(52)



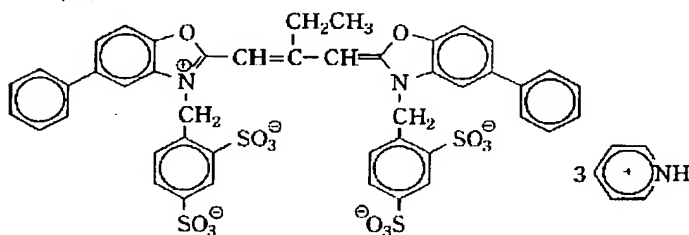
S-(53)



S-(54)



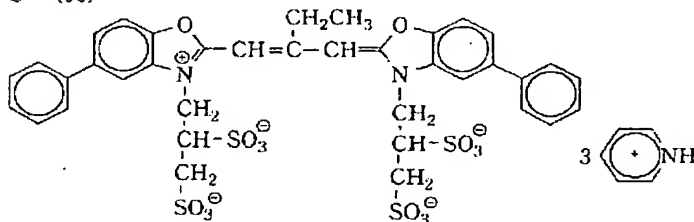
S-(55)



【0038】

\* 30 \* 【化 18】

S-(56)



【0039】本発明においては一般式 (I) ~ (IV) で表される増感色素以外の増感色素も併用してよく、例えば、シアニン色素、メロシアニン色素、複合シアニン色素、ホロポーラーシアニン色素、ヘミシアニン色素、スチリル色素およびヘミオキソノール色素などを用いることができる。特に有用な色素はシアニン色素である。

【0040】これらの色素類には、塩基性異節環核としてシアニン色素類に通常利用される核のいずれをも適用できる。すなわち、ピロリン核、トキサゾリン核、チアゾリン核、ピロール核、オキサゾール核、チアゾール核、セレナゾール核、イミダゾール核、テトラゾール核、ピリジン核など；これらの核に脂環式炭化水素環が

融合した核；およびこれらの核に芳香族炭化水素環が融合した核、すなわち、インドレニン核、ベンズインドレニン核、インドール核、ベンズオキサドール核、ナフトオキサゾール核、ベンズチアゾール核、ナフトチアゾール核、ベンズセレナゾール核、ベンズイミダゾール核、キノリン核などが適用できる。これらの核は炭素原子上に置換されていてもよい。

【0041】メロシアニン色素または複合メロシアニン色素にはケトメチレン構造を有する核としてビラゾリン-5-オン核、チオヒダントイン核、2-チオオキサゾリジン-2, 4-ジオン核、チアゾリジン-2, 4-ジオン核、ローダニン核、チオバルビツール酸核、2-チ

オセレンゾリン-2, 4-ジオン核などの5~6員異節環核を適用することができる。

【0042】例えばリサーチ・ディスクロージャー17643、第23頁IV項(1978年12月)に記載された化合物または引用された文献に記載された化合物を用いることができる。より具体的には以下の化合物(色素)を用いることができる。

a: 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルチアシアニン臭化物、

b: 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジ(4-スルホプロピル)-チアシアニンNa塩、

c: 5-メトキシ-4, 5-ベンゾ-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアシアニンNa塩

d: 5, 5'-ジクロロ-3, 3'-ジエチルセレンシアニン沃化物、

e: 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンピリジニウム塩、

f: アンヒドロ-5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3-(4-スルホプロピル)-3'-エチル水酸化物、

g: 1, 1'-ジエチル-2, 2'-シアニン臭化物、

h: 1, 1'-ジペンチル-2, 2'-シアニン過塩素酸、

i: 9-メチル-3, 3'-ジ(4-スルホプロピル)-チアカルボシアニンピリジニウム塩、

j: 5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(2-スルホエチル)-オキサカルボシアニンNa塩、

k: 5-クロロ-5'-フェニル-9-エチル-3-(3-スルホプロピル)-3'-(2-スルホエチル)-オキサカルボシアニンNa塩、

l: 5, 5'-ジクロロ-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)オキサカルボシアニンNa塩、

m: 5, 5'-ジクロロ-6, 6'-ジクロロ-1, 1'-ジエチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)イミダカルボシアニンNa塩、

n: 5, 5'-ジフェニル-9-エチル-3, 3'-ジ(3-スルホプロピル)チアカルボシアニンNa塩。

【0043】本発明に用いる増感色素を本発明のハロゲン化銀写真乳剤中に含有せしめるには、それらを直接乳剤中に分散してもよいし、或いは水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、メチルセルソルブ、2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロパノール、2, 2, 2-トリフルオロエタノール、3-メトキシ-1-プロパノール、3-メトキシ-1-ブタノール、1-メトキシ-2-プロパノール、アセトニトリル、テトラヒドロフラン、N, N-ジメチルホルムアミド等の溶媒の単独もしくは混合溶媒に溶解して乳剤に添加してもよい。また、米国特許3, 469, 987号明細書等に記載のごとき、色素を揮発性の有機溶剤に溶解し、該溶液を水または親水性コロイド中に分散し、この分散物を乳

剤中へ添加する方法、特公昭46-24, 185号等に記載のごとき、水不溶性色素を溶解することなしに水溶性溶剤中に分散させ、この分散物を乳剤中へ添加する方法、特公昭44-23, 389号、特公昭44-27, 555号、特公昭57-22, 091号等に記載されているごとき、色素を酸に溶解し、該溶液を乳剤中へ添加したり、酸または塩基を共存させて水溶液とし乳剤中へ添加する方法、米国特許3, 822, 135号、米国特許4, 006, 025号明細書等に記載のごとき、界面活性剤を共存させて水溶液あるいはコロイド分散物としたものを乳剤中へ添加する方法、特開昭53-102, 733号、特開昭58-105, 141号に記載のごとき、親水性コロイド中に色素を直接分散させ、その分散物を乳剤中へ添加する方法、特開昭51-74, 624号に記載のごとき、レッドシフトさせる化合物を用いて色素を溶解し、該溶液を乳剤中へ添加する方法等を用いる事も出来る。また、溶解に超音波を使用することも出来る。

【0044】本発明に用いられる一般式(I)、(II)、(III)および(IV)で表される増感色素は、例えば、特開昭52-104, 917号、特公昭43-25, 652号、特公昭57-22, 368号等の明細書や、F.M.Hamer, The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.18, The Cyanine Dyes and Related Compounds, A.Weissberger ed., Interscience, New York, 1964., D.M.Sturmer. The Chemistry of Heterocyclic Compounds, Vol.30, A.Weissberger and E.C.Taylor ed., John Willy, New York, p.441., 特開平4-146966号等を参照すれば合成できる。

【0045】本発明で使用するカチオン性色素とアニオン性色素の添加量の合計は、飽和被覆量の100%以上700%であることが好ましく、さらに好ましくは160%以上500%以下であり、特に好ましくは200%以上400%以下である。カチオン性色素とアニオン性色素は、いかなる比率でも用いることができるが、好ましくはカチオン性色素/アニオン性色素の比が0.1~1.0であり、さらに好ましくは0.5~2であり、特に好ましくは0.8~1.25である。色素の添加は数種の色素をあらかじめ混合して乳剤に添加してもよいが、カチオン性のシアニン色素とアニオン性のシアニン色素は分割して添加することが好ましい。またそれぞれの色素はさらに何度かに分割して添加しても良い。アニオン性の色素とカチオン性の色素はどちらを先に添加してもかまわないが、先に添加する色素は飽和被覆量の100%以上、好ましくは150%以上、さらに好ましくは200%以上添加することが好ましい。色素を分割して添加する場合には、後から添加する色素のゼラチン乾膜中の蛍光収率は好ましくは0.5以上であり、さらに0.8以上であることが好ましい。また後から添加する色素の還元電位が先に添加する色素の還元電位と等しい

かあるいは卑である、さらに 0.03 V 以上卑であることがより好ましい。また後から添加する酸化電位が先に添加する色素の酸化電位より 0.01 V 以上卑である、さらに 0.03 V 以上卑であることがより好ましい。色素の添加は乳剤調製時のいかなる時期に添加してもよい。色素の添加温度は何度でもよいが、色素添加時の乳剤温度は好ましくは 10℃ 以上 75℃ 以下、特に好ましくは 30℃ 以上 65℃ 以下である。本発明で用いられる乳剤は未化学増感でもよいが、化学増感してあることが好ましい。色素の全添加量が化学増感前に添加されてもよいし、化学増感後に添加されてもよいが、添加色素の一部を添加した後に化学増感を行い、その後残りの色素を添加することがより好ましい。

【0046】化学増感方法としては、いわゆる金化合物による金増感法（例えば、米国特許 2,448,060 号、同 3,320,069 号）またはイリジウム、白金、ロジウム、パラジウム等の金属による増感法（例えば、米国特許 2,448,060 号、同 2,566,245 号、同 2,566,263 号）、或いは含硫黄化合物を用いる硫黄増感法（例えば、米国特許 2,222,264 号）、セレン化合物を用いるセレン増感法、或いは、錫塩類、二酸化チオ尿素、ポリアミン等による還元増感法（例えば、米国特許 2,487,850 号、同 2,518,698 号、同 2,521,925 号）、或いはこれらの二つ以上の組み合わせを用いることができる。本発明のハロゲン化銀写真乳剤は、金増感または硫黄増感、或いはこれらの併用がより好ましい。好ましい金増感剤及び硫黄増感剤の添加量は、各々銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-7} \sim 1 \times 10^{-2}$  モルであり、より好ましくは  $5 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-3}$  である。金増感と硫黄増感の併用の場合の金増感剤と硫黄増感剤の好ましい比率はモル比で 1:3 ~ 3:1 であり、より好ましくは 1:2 ~ 2:1 である。本発明の化学増感を行う温度としては、30℃ から 90℃ の間の任意の温度から選択できる。また、化学増感を行う際の pH は、4.5 から 9.0、好ましくは 5.0 から 7.0 の範囲で行われる。化学増感の時間は、温度、化学増感剤の種類及び使用量、pH 等で変わるため、一概に決められないが、数分から数時間の間で任意に選ぶことができ、通常は 10 分から 200 分の間で行われる。

【0047】本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最外面のハロゲン組成が 0.1 mol % 以上、さらに好ましくは 1 mol % 以上、特に好ましくは 5 mol % 以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。粒子サイズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がより好ましい。写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的

(regular) な結晶体を有するもの、また球状、板状などの変則的 (irregular) な結晶形をもつもの、高次の面 (hkl 面) をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、特に好ましくは 10 以上、さらに好ましくは 20 以上の粒子である。ここで言うアスペクト比とは平板状粒子の円相当径を厚みで割った値である。高次の面を持つ粒子については Journal of Imaging Science 誌、第 30 巻 (1986 年) の 247 頁から 254 頁を参照することができる。また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していても良い。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っているもよい。またそれらが混在していてもよい。これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。

【0048】本発明に用いられる写真乳剤は、グラフキデ著「写真の化学と物理」(P. Glafkides, *Chemie et Physique Photographique*, Paul Montel, 1967.)、ダフイン著「写真乳剤化学」(G. F. Daffin, *Photographic Emulsion Chemistry*, Focal Press, 1966.)、ゼリクマンら著「写真乳剤の製造と塗布」(V. L. Zelikman et al., *Making and Coating Photographic Emulsion*, Focal Press, 1964.)、F. H. Claes et al., *The Journal of Photographic Science*, (21) 39~50, 1973. 及び F. H. Claes et al., *The Journal of Photographic Science*, (21) 85~92, 1973. 等の文献、特公昭 55-42, 737 号、米国特許第 4,400,463 号、米国特許第 4,801,523 号、特開昭 62-218,959 号、同 63-213,836 号、同 63-218,938 号、特開平 2-32 号等の明細書に記載された方法を用いて調製する事ができる。即ち、酸性法、中性法、アンモニア法等のいずれでもよく、また可溶性銀塩と可溶性ハロゲン塩を反応させる形式としては片側混合法、同時混合法、それらの組み合わせなどのいずれを用いてもよい。粒子を銀過剰の下において形成させる方法 (いわゆる逆混合法) を用いる事もできる。同時混合法の一つの形式として、ハロゲン化銀の生成する液相中の pAg を一定に保つ方法、即ち、いわゆるコントロールド・ダブルジェット法を用いる事もできる。この方法によると、結晶形が規則的で粒子サイズが均一に近いハロゲン化銀写真乳剤が得られる。

【0049】更に、ハロゲン化銀粒子形成過程が終了するまでの間に既に形成されているハロゲン化銀に変換する過程を含むいわゆるコンバージョン法によって調製した乳剤や、ハロゲン化銀粒子形成過程の終了後に同様のハロゲン変換を施した乳剤もまた用いる事ができる。

【0050】本発明のハロゲン化銀粒子の製造時に、ハロゲン化銀溶剤を用いても良い。しばしば用いられるハロゲン化銀溶剤としては、例えば、チオエーテル化合物（例えば米国特許 3, 271, 157号、同 3, 574, 628号、同 3, 704, 130号、同 4, 276, 347号等）、チオン化合物及びチオ尿素化合物（例えば特開昭 53-144, 319号、同 53-82, 408号、同 55-77, 737号等）、アミン化合物（例えば特開昭 54-100, 717号等）などを挙げる事ができ、これらを用いる事ができる。また、アンモニアも悪作用を伴わない範囲で使用する事ができる。本発明のハロゲン化銀粒子の製造時に、粒子成長を速めるために、添加する銀塩溶液（例えば、硝酸銀水溶液）とハロゲン化物溶液（例えば、食塩水溶液）の添加速度、添加量、添加濃度を時間に従って上昇させる方法が好ましくもちいられる。これらの方法に関しては、例えば、英国特許 1, 335, 925号、米国特許 3, 672, 900号、同 3, 650, 757号、同 4, 242, 445号、特開昭 55-142, 329号、同 55-158, 124号、同 55-113, 927号、同 58-113, 928号、同 58-111, 934号、同 58-111, 936号等の記載を参考にする事が出来る。

【0051】ハロゲン化銀粒子形成または物理熟成の過程に於いて、カドミウム塩、亜鉛塩、鉛塩、タリウム塩、レニウム塩、ルテニウム塩、イリジウム塩またはその錯塩、ロジウム塩またはその錯塩、鉄塩またはその錯塩等を共存させてもよい。特に、レニウム塩、イリジウム塩、ロジウム塩、または鉄塩がより好ましい。これらの添加量としては、必要に応じ任意の量を添加できるが、例えば、イリジウム塩（例えば、 $\text{Na}_3\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_2\text{IrCl}_6$ 、 $\text{Na}_3\text{Ir}(\text{CN})_6$ 等）は、銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-8}$ 以上、 $1 \times 10^{-6}$ 以下の範囲の量が、ロジウム塩（例えば、 $\text{RhCl}_3$ 、 $\text{K}_3\text{Rh}(\text{CN})_6$ 等）は銀 1 モル当たり  $1 \times 10^{-8}$ 以上、 $1 \times 10^{-6}$ 以下の範囲の量が望ましい。

【0052】本発明には種々のカラーカプラーを使用する事ができ、その具体例は前出のリサーチ・ディスコロジー No. 17643、VII - C ~ G、及び同 No. 307105、VII - C ~ G に記載された特許等に記載されているが、バラスト基とよばれる疎水性基を有する非拡散性のもの、またはポリマー化されたものが望ましい。カプラーは、銀イオンに対し 4 当量性或いは 2 当量性のどちらでもよい。また、色補正の効果をもつカラーカプラー、或いは、現像に伴って現像抑制剤を放出するカプラー（いわゆる DIR カプラー）を含んでも良い。また、カップリング反応の生成物が無色であって、現像抑制剤を放出する無呈色 DIR カップリング化合物を含んでも良い。本発明に於いて好ましく使用されるカプラーとしては、例えば、シアンカプラーとしては、ナフ

トル系カプラー、フェノール系カプラー等があるが、米国特許 2,369,929号、同 2,772,162号、同 2,801,171号、同 2,895,826号、同 3,446,622号、同 3,758,308号、同 3,772,002号、同 4,052,212号、同 4,126,396号、同 4,146,396号、同 4,228,233号、同 4,254,212号、同 4,296,199号、同 4,296,200号、同 4,327,173号、同 4,333,999号、同 4,334,011号、同 4,343,011号、同 4,427,767号、同 4,451,559号、同 4,690,889号、同 4,775,616号、西独特許公開 3,329,729号、欧州特許 121,365A 号、同 249,453A 号、特開昭 61-42,658号等に記載のカプラーがより好ましい。マゼンタカプラーとしては、米国特許 4,500,630号等に記載のイミダゾ [1,2-b] ピラゾール類、米国特許 4,540,654号等に記載のピラゾロ [1,5-b] [1,2,4] トリアゾール類は特に好ましい。その他、特開昭 61-65,245号に記載されているような分岐アルキル基がピラゾロトリアゾール環の 2 位、3 位または 6 位に直結したピラゾロトリアゾールカプラー、特開昭 61-65,246号に記載されているような分子内にスルホンアミド基を含んだピラゾロアゾールカプラー、特開昭 61-147,254 号に記載されているようなアルコキシフェニルスルホンアミドバラスト基をもつピラゾロアゾールカプラーや欧州特許（公開）226,849号や同 294,785号に記載されたような 6 位にアルコキシ基やアリーロキシ基をもつピラゾロトリアゾールカプラーの使用が好ましく、その他、米国特許 3,061,432号、同 3,725,067号、同 4,310,619号、同 4,351,897号、同 4,556,630号、欧州特許 73,636 号、特開昭 55-118,034号、同 60-35,730号、同 60-43,659号、同 60-185,951号、同 61-72,238号、国際公開 W088/04795 号、及びリサーチ・ディスコロジー No. 24220、同 No. 24230 に記載の特許等に記載のカプラーがより好ましい。イエローカプラーとしては、例えば、米国特許 3,933,501号、同 3,973,968号、同 4,022,620号、同 4,248,961号、同 4,314,023号、同 4,326,024号、同 4,401,752号、同 4,511,649号、欧州特許 249,473A 号、特公昭 58-10,739号、英国特許 1,425,020号、同 1,476,760号等に、記載のカプラーがより好ましく、ピバロイルアセトアニリド類の使用がより好ましい。上記、本発明に於いて、好ましく使用され得るカプラーは、特開平 2-248,945号に好ましいカプラーとして詳述されているカプラーと同様のカプラーであり、上記、本発明に於いて、好ましく使用され得るカプラーの具体例としては、同 2-248,945号 22~29頁に記載されたカプラー具体例と同じ化合物が挙げられる。

【0053】ポリマー化された色素形成カプラーの典型例としては、米国特許 3,451,820号、同 4,080,211号、同 4,367,282号、同 4,409,320号、同 4,576,910号、欧州特許 341,188A 号、英国特許 2,102,137号等に記載されており、それらの使用がより好ましい。発色色素が適度な拡散性を有するカプラーとしては、米国特許 4,36

6,237号、欧州特許 96,570 号、英国特許 2,125,570 号、西独特許公開 3,234,533号に記載のものが好ましい。発色色素の不要吸収を補正するためのカラード・カプラーは、リサーチ・ディスクロージャーNo. 17643、VII-G項、同No. 307105、VII-G項に記載された特許、米国特許 4,004,929号、同 4,138,258号、同 4,163,670号、英国特許 1,146,368号、特公昭 57-39413 号に記載のものが好ましい。また、米国特許 4,774,181号に記載のカップリング時に放出される蛍光色素により発色色素の不要吸収を補正するカプラーや米国特許 4,777,120号に記載の現像主薬と反応して色素を形成しうる色素プレカーサー基を離脱基として有するカプラーを用いることも好ましい。

【0054】カップリングに伴って写真的に有用な残基を放出する化合物もまた本発明で好ましく使用できる。現像抑制剤を放出するDIRカプラーは、前述のRD、No. 17643、VII-F項、同No. 307105、VII-F項に記載された特許、特開昭 57-151944号、同 57-154234号、同 60-184248号、同 63-37346号、同 63-37350 号、米国特許 4,248,962号、同 4,782,012号に記載されたものが好ましい。現像時に画像状に造核剤もしくは現像促進剤を放出するカプラーとしては、特開昭 59-157638号、同 59-170840号、英国特許 2,097,140号、同 2,131,188号に記載されたものが好ましい。また、特開昭 60-107029号、同 60-252340号、特開平 1-44940号、同 1-45687号に記載の現像薬の酸化体との酸化還元反応により、被らせ剤、現像促進剤、ハロゲン化銀溶剤などを放出する化合物も好ましい。

【0055】その他、本発明の感光材料に用いることのできる化合物としては、米国特許 4,130,427号などに記載の競争カプラー、米国特許 4,283,472号、同 4,338,393号、同 4,310,618号などに記載の多等量カプラー、特開昭 60-185950号、同 62-24252 号などに記載のDIRレドックス化合物放出カプラー、DIRカプラー放出カプラー、DIRカプラー放出レドックス化合物もしくはDIRレドックス放出レドックス化合物、欧州特許 173,302A 号、同 313,308A 号などに記載の離脱後復色する色素を放出するカプラー、RD、No. 11449、同No. 24241に記載された特許並びに特開昭 61-201247号等に記載の漂白促進剤放出カプラー、米国特許 4,555,477号などに記載のリガンド放出カプラー、特開昭 63-75747 号等に記載のロイコ色素を放出するカプラー、米国特許 4,774,181号などに記載の蛍光色素を放出するカプラー等が挙げられる。

【0056】前記カプラー等は、感光材料に求められる特性を満足するために同一層に二種類以上を併用することもできるし、同一の化合物を異なった二層以上に添加することも、勿論差し支えない。前記カプラーは、感光層を構成するハロゲン化銀写真乳剤層中に、通常ハロゲン化銀 1モル当たり 0.1~1.0 モル、好ましくは 0.1~

0.5 モル含有される。本発明に於いて、前記カプラーを感光層に添加するためには、公知の種々の技術を適用することができる。通常、オイルプロテクト法として公知の水中油滴分散法により添加することが出来、溶媒に溶解した後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液中に乳化分散させる。或いは、界面活性剤を含むカプラー溶液中に水或いはゼラチン水溶液を加え、転相を伴って水中油滴分散物としてもよい。また、アルカリ可溶性のカプラーは、いわゆるフィッシャー分散法によっても分散できる。カプラー分散物から、蒸留、ヌードル水洗或いは限外濾過などの方法により、低沸点有機溶媒を除去した後、写真乳剤と混合しても良い。このようなカプラーの分散媒としては誘電率 (25℃ 2~20、屈折率 (25℃ 1.5~1.7 の高沸点有機溶媒及び/または水不溶性高分子化合物を使用するのが好ましい。好ましい高沸点有機溶媒としては、前述の特開平 2-248,945号の 30 頁に記載されているような溶媒が用いられるが、融点が 100℃以下、沸点が 140℃以上の水と非混和性の化合物で、カプラーの良溶媒であれば使用できる。高沸点有機溶媒の融点は好ましくは 80℃以下であり、沸点は、好ましくは 160℃以上、より好ましくは 170℃以上である。これらの高沸点有機溶媒の詳細については、特開昭 62-215,272 号の 137頁右下欄~144 頁右上欄に記載されている。また、これらのカプラーは前記の高沸点有機溶媒の存在下で、または不存在下でローダブルラテックスポリマー (例えば、米国特許 4,203,716号) に含浸させて、または水不溶性且つ有機溶媒可溶性のポリマーに溶かして親水性コロイド水溶液に乳化分散させることができる。好ましくは国際公開WO 88/00723 号 12~30頁に記載の単独重合体または共重合体が用いられ、特にアクリルアミド系ポリマーの使用が色像安定化等の上で好ましい。

【0057】また、前述のカプラーとともに、特に下記のような化合物を使用することが好ましい。即ち、発色現像後に残存する芳香族アミン系現像主薬と化学結合して、化学的に不活性で且つ実質的に無色の化合物を生成する化合物及び/または発色現像後に残存する芳香族アミン系発色現像主薬の酸化体と結合して、化学的に不活性で且つ実質的に無色の化合物を生成する化合物を同時または単独に用いることが、例えば、処理後の保存中に於ける膜中残存発色現像主薬ないしその酸化体とカプラーとの反応による発色色素生成によるステイン発生その他の副作用を防止する上で好ましい。かかる化合物及びその好ましい条件については、特開平2-248,945号 31~32頁に詳述されており、前者の化合物の好ましい具体例としては、特開昭 63-158,545 号、同 62-283,338号、同 64-2042号、欧州特許公開EP 277,589号、同 298,321号等に記載されている化合物が挙げられ、後者の化合物の好ましい具体例としては、特開昭 62-143,048号、同 62-229,145 号、欧州公開特許EP 255,722号、特開昭 64-2042号、特開平 1-57259号、特開平1-230039

号、欧州特許公開 277,589号、同 298,321号等に記載されている化合物が挙げられる。また、前記の前者の化合物と後者の化合物との組み合わせの詳細については、欧州特許公開 277,589号に記載されている。

【0058】本発明に係る乳剤を含有したハロゲン化銀写真感光材料のハロゲン化乳剤層または／及び他の親水性コロイド層には、画像鮮鋭度やセーフライト安全性をより高めたり、混色をより防ぐなどの目的の為に染料を用いても良い。染料は上記の乳剤が含有された層であっても、含有されてない層であっても良いが、好ましくは特定の層に固定するのが良い。そのためには染料をコロイド層中に耐拡散性状態で含有させ、且つ現像処理の過程で脱色できるよう用いる。第1にはpH7の水に実質的に不溶であり、pH7以上の水に可溶となる染料の微粒子分散物を用いることである。第2には、酸性染料を、カチオンサイトを提供するポリマーまたはポリマーラテックスとともに用いることである。第1及び第2の方法には、特開昭 63-197,947 号明細書に記載の一般式(VI)及び(VII)によって表される染料が有用で\*

| 添加剤種類                      | RD17643 | RD18716           | RD308119            |
|----------------------------|---------|-------------------|---------------------|
| 1 化学増感剤                    | 23頁     | 648頁右欄            | 996頁                |
| 2 感度上昇剤                    | 同上      |                   |                     |
| 3 分光増感剤、強色増感剤              | 23～24頁  | 648頁右欄<br>～649頁右欄 | 996頁右欄<br>～998頁右欄 4 |
| 増白剤                        | 24頁     |                   | 998頁右欄              |
| 5 被り防止剤、安定化剤               | 24～25頁  | 649頁右欄            | 998頁右欄<br>～1000頁右欄  |
| 6 光吸収剤、フィルター 染料、<br>紫外線吸収剤 | 25～26頁  | 649頁右欄<br>～650頁左欄 | 1003頁左欄<br>～1003頁右欄 |
| 7 ステイン防止剤                  | 25頁右欄   | 650頁左欄<br>～右欄     | 1002 頁右欄            |
| 8 色素画像安定剤                  | 25頁     |                   | 1002頁右欄             |
| 9 硬膜剤                      | 26頁     | 651頁左欄            | 1004頁右欄<br>～1005頁左欄 |
| 10 バインダー                   | 26頁     | 同上                | 1003頁右欄<br>～1004頁右欄 |
| 11 可塑剤、潤滑剤                 | 27頁     | 650頁右欄            | 1006頁左欄<br>～1006頁右欄 |
| 12 塗布助剤、表面活性剤              | 26～27頁  | 同上                | 1005頁左欄<br>～1006頁左欄 |
| 13 スタチック防止剤                | 27頁     | 同上                | 1006頁右欄<br>～1007頁左欄 |
| 14 マット剤                    |         |                   | 1008頁左欄             |

【0062】本発明の写真感光材料は、例えば、撮影用黒白及びカラーネガフィルム（一般用、映画用）、カラー反転フィルム（スライド用、映画用）、黒白及びカラー印画紙、カラーポジフィルム（映画用）、カラー反転印画紙、熱現像用黒白及びカラー感光材料、製版用黒白及びカラー写真感光材料（リスフィルム、スキャナーフィルム等）、黒白及びカラー医療用及び工業用感光材

\*ある。特に、第1の方法には、カルボキシ基を持つ染料が有用である。

【0059】本発明の感光材料中には、フェネチルアルコールや特開昭 62-272248号、同 63-257747号、特開平 1-80941号に記載の1, 2-ベンズイソチアゾリン-3-オン、n-ブチル-p-ヒドロキシベンゾエート、フェノール、4-クロロ-3, 5-ジメチルフェノール、2-フェノキシエタノール、2-(4-チアゾリル) ベンズイミダゾール等の各種の防腐剤もしくは防黴剤を添加することが好ましい。

【0060】本発明の写真感光材料のその他の添加剤に関しては、特に制限は無く、例えば、リサーチ・ディスクロージャー誌(Reserch Disclosure) 176巻アイテム 17643 (RD17643)、同187巻アイテム18716 (RD18716) 及び308巻アイテム308119 (RD308119) の記載を参考にすることができる。RD17643及びRD18716に於ける各種添加剤の記載箇所を以下にリスト化して示す。

#### 【0061】

料、黒白及びカラー拡散転写感光材料(DTR)等に適用できるが、特にカラーペーパーに好ましく用いる事ができる。

【0063】本発明に使用できる適当な支持体、例えば、前述のRD.No.17643 の28頁、同No.18716の647 頁右欄から648 頁左欄及び同No.307105 の879 頁に記載されている。

【0064】本発明を用いた感光材料の写真処理には、公知の方法のいずれをも用いることができるし、処理液には公知のものを用いることができる。また、処理温度は、通常、18℃から50℃の間に選ばれるが、18℃より低い温度、または50℃を越える温度としてもよい。目的に応じ、銀画像を形成する現像処理（黑白写真処理）、或いは、色素像を形成すべき現像処理からなるカラー写真処理のいずれをも適用する事ができる。黑白現像液には、ジヒドロキシベンゼン類（例えば、ヒドロキノン）、3-ピラゾリドン類（例えば、1-フェニル-3-ピラゾリドン）、アミノフェノール類（例えば、N-メチル-p-アミノフェノール）等の公知の現像主薬を単独或いは組み合わせて用いることができる。カラー現像液は、一般に、発色現像主薬をふくむアルカリ性水溶液からなる。発色現像主薬は公知の一般芳香族アミン現像剤、例えば、フェニレンジアミン類（例えば、4-アミノ-N-ジエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N,N-ジエチルアニリン、4-アミノ-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-ヒドロキシエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メタンスルホニルアミノエチルアニリン、4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-β-メトキシエチルアニリン等）を用いることができる。この他、L. F. A. メソン著「フォトグラフィック・プロセッシング・ケミストリー」、フォーカル・プレス刊（1966年）、226～229頁、米国特許2,193,015号、同2,592,364号、特開昭48-64,933号等に記載のものを用いても良い。

【0065】現像液は、その他アルカリ金属の亜硫酸塩、炭酸塩、ホウ酸塩及び燐酸塩のごときpH緩衝剤、臭化物、沃化物、及び有機被り防止剤の如き現像抑制剤ないし被り防止剤等を含むことができる。また、必要に応じて、硬水軟化剤、ヒドロキシアミンの如き保恒剤、ベンジルアルコール、ジエチレングリコールの如き有機溶剤、ポリエチレングリコール、四級アンモニウム塩、アミン類の如き現像促進剤、色素形成カプラー、競争カプラー、ナトリウムボロンハイドライドの如き被らせ剤、1-フェニル-3-ピラゾリドンの如き補助現像薬、粘性付与剤、米国特許4,083,723号に記載のポリカルボン酸系キレート剤、西独公開（OLS）2,622,950号に記載の酸化防止剤等を含んでも良い。カラー写真処理を施した場合、発色現像後の写真感光材料は通常漂白処理される。漂白処理は、定着処理と同時にも行われてもよいし、個別に行われてもよい。漂白剤としては、例えば、鉄（III）、コバルト（III）、クロム（IV）、銅（II）等の多価金属の化合物、過酸類、キノン類、ニトロソ化合物等が用いられる。例えば、フェリシアン化物、重クロム酸塩、鉄（III）またはコバルト（III）の有機錯塩、例えば、エチレンジアミン四酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,3-ジアミノ-2-プロパノール四酢酸等のアミノポリカルボン酸類或いはクエン酸、酒石酸、リンゴ酸等の

有機酸の錯塩、過硫酸塩、過マンガン酸塩、ニトロソフェノール等を用いることができる。これらのうち、フェリシアン化カリウム、エチレンジアミン四酢酸鉄（II）、ナトリウム錯塩及びエチレンジアミン四酢酸鉄（II）、アンモニウム錯塩は特に有用である。エチレンジアミン四酢酸鉄（III）錯塩は独立の漂白液に於いても、一浴漂白定着液においても有用である。漂白または漂白定着液には、米国特許3,042,520号、同3,241,966号、特公昭45-8,506号、特公昭45-8,836号等に記載のチオール化合物の他、種々の添加剤を加えることもできる。また、漂白または漂白・定着処理後は水洗処理してもよく安定化浴処理するのみでもよい。

【0066】本発明は透明磁気記録層を有するハロゲン化銀写真感光材料に好ましく適応できる。本発明で用いる磁気記録層を担持したハロゲン化銀感材は、特開平6-35118、特開平6-17528、発明協会公開技報94-6023に詳細に記載される予め熱処理したポリエステル薄膜支持体、例えば、ポリエチレン芳香族ジカルボキシレート系ポリエステル支持体で、50μm～300μm、好ましくは50μm～200μm、より好ましくは80～115μm、特に好ましくは85～105μmを40℃以上、ガラス転移点温度以下の温度で1～1500時間熱処理（アニール）し、特公昭43-2603、特公昭43-2604、特公昭45-3828記載の紫外線照射、特公昭48-5043、特開昭51-131576等に記載のコロナ放電、特公昭35-7578、特公昭46-43480記載のグロー放電等の表面処理し、US5,326,689に記載の下塗りを行い必要に応じUS2,761,791に記載された下引き層を設け、特開昭59-23505、特開平4-195726、特開平6-59357記載の強磁性体粒子を塗布すれば良い。なお、上述した磁性層は特開平4-124642、特開平4-124645に記載されたストライプ状でも良い。

【0067】更に、必要に応じ、特開平4-62543の帯電防止処理をし、最後にハロゲン化銀写真乳剤を塗布した物を用いる。ここで用いるハロゲン化銀写真乳剤は特開平4-166932、特開平3-41436、特開平3-41437を用いる。こうして作る感材は特公平4-86817記載の製造管理方法で製造し、特公平6-87146記載の方法で製造データを記録するのが好ましい。その後、またはその前に、特開平4-125560に記載される方法に従って、従来の135サイズよりも細幅のフィルムにカットし、従来よりも小さいフォーマット画面にマッチするようにパーフォーレーションを小フォーマット画面当たり片側2穴せん孔する。

【0068】こうして出来たフィルムは特開平4-157459のカートリッジ包装体や特開平5-210202実施例の図9記載のカートリッジ、または米国特許4,221,479のフィルムパトローネや米国特許

4, 834, 306、米国特許4, 834, 366、米国特許5, 226, 613、米国特許4, 846, 418記載のカートリッジに入れて使用する。ここで用いるフィルムカートリッジまたはフィルムパトローネは米国特許4, 848, 693、米国特許5, 317, 355の様にペロが収納できるタイプが光遮光性の観点で好ましい。さらには、米国特許5, 296, 886の様なロック機構を持ったカートリッジや米国特許5, 347, 334に記載される使用状態が表示されるカートリッジ、二重露光防止機能を有するカートリッジが好ましい。また、特開平6-85128に記載の様にフィルムを単にカートリッジに差し込むだけで容易にフィルムが装着されるカートリッジを用いても良い。

【0069】こうして作られたフィルムカートリッジは次に述べるカメラや現像機、ラボ機器を用いて合目的に撮影、現像処理、色々な写真の楽しみ方に使用できる。例えば、特開平6-8886、特開平6-99908に記載の簡易装填式のカメラや特開平6-57398、特開平6-101135記載の自動巻き上げ式カメラや特開平6-205690に記載の撮影途中でフィルムの種類を取り出し交換出来るカメラや特開平5-293138、特開平5-283382に記載の撮影時の情報、例えば、パノラマ撮影、ハイヴィジョン撮影、通常撮影（プリントアスペクト比選択の出来る磁気記録可能）をフィルムに磁気記録出来るカメラや特開平6-101194に記載の二重露光防止機能を有するカメラや特開平5-150577に記載のフィルム等の使用状態表示機能の付いたカメラなどを用いるとフィルムカートリッジ（パトローネ）の機能を充分発揮できる。

【0070】この様にして撮影されたフィルムは特開平6-222514、特開平6-212545に記載の自現像機で処理するか、処理の前または最中または後で特開昭6-95265、特開平4-123054に記載のフィルム上の磁気記録の利用法を用いても良いし、特開平5-19364記載のアスペクト比選択機能を利用して良い。現像処理する際シネ型現像であれば、特開平5-119461記載の方法でスプライスして処理する。また、現像処理する際または後、特開平6-148805記載のアタッチ、デタッチ処理する。こうして処理した後で、特開平2-184835、特開平4-186335、特開平6-79968に記載の方法でカラーペーパーへのバックプリント、フロントプリントを経てフィルム情報をプリントへ変換しても良い。更には、特開平5-11353、特開平5-232594に記載のインデックスプリントおよび返却カートリッジと共に顧客に返却しても良い。

【0071】増感色素の乳剤粒子への吸着量の評価は、色素を吸着させた乳剤を遠心分離器にかけて乳剤粒子と上澄みのゼラチン水溶液に分離し、上澄み液の分光吸収測定から未吸着色素濃度を求めて添加色素量から差し引

くことで吸着色素量を求める方法と、沈降した乳剤粒子を乾燥し、一定重量の沈殿をチオ硫酸ナトリウム水溶液とメタノールの1:1混合液に溶解し、分光吸収測定することで吸着色素量を求める方法の2つの方法を併用して行った。上澄み液中の色素量を定量することで色素吸着量を求める方法は、例えばダブリュー・ウエスト

(W. West)らのジャーナル オブ フィジカル ケミストリー (Journal of Physical Chemistry) 第56巻、1054ページ

(1952年)などを参考にすることができる。色素添加量の多い条件では未吸着色素までも沈降することがあり、上澄み中の色素濃度を測定する方法では必ずしも正しい吸着量が得られないことがあった。一方沈降したハロゲン化銀粒子を溶解して色素吸着量を測定する方法であれば乳剤粒子の方が圧倒的に沈降速度が速いため粒子と沈降した色素は容易に分離でき、粒子に吸着した色素量だけを正確に測定できることが分かった。粒子表面の単位面積当たりの光吸収強度は、顕微分光光度計を用いて求めることができる。顕微分光光度計は微小面積の吸収スペクトルが測定できる装置であり、一粒子の透過スペクトルの測定が可能である。顕微分光法による一粒子の吸収スペクトルの測定については、山下らの報告（日本写真学会、1996年度次大会講演要旨集、15ページ）を参考にすることができる。この吸収スペクトルから一粒子あたりの吸収強度が求められるが、粒子を透過する光は上部面と下部面の2面で吸収されるため、粒子表面の単位面積当たりの吸収強度は前述の方法で得られた一粒子あたりの吸収強度の1/2として求めることができる。

#### 【0072】

【実施例】次に本発明をより詳細に説明するため、以下に実施例を示すが、本発明はそれらに限定されるものではない。

#### <実施例1>

純臭化銀辺板粒子乳剤およびヨウ臭化銀平板粒子乳剤の調製

1. 2リットルの水に臭化カリウム6.4gと平均分子量が1万5千以下の低分子量ゼラチン6.2gを溶解させ30℃に保ちながら16.4%の硝酸銀水溶液8.1mlと23.5%の臭化カリウム水溶液7.2mlを10秒にわたってダブルジェット法で添加した。次に11.7%のゼラチン水溶液をさらに添加し75℃に昇温し40分間熟成させた後、32.2%の硝酸銀水溶液370mlと20%の臭化カリウム水溶液を、銀電位を-20mVに保ちながら10分間にわたって添加し、1分間物理熟成後温度を35℃に下げた。このようにして平均投影面積径2.32μm、厚み0.09μm、直径の変動係数15.1%の単分散純臭化銀平板乳剤（比重1.15）を得た。この後凝集沈殿法により可溶性塩類を除去した。再び温度を40℃に保ち、ゼラチン45.6g、1mol

／リットルの濃度の水酸化ナトリウム水溶液を10ml、水167ml、さらに5%フェノール10mlを添加し、pAgを6.88、pHを6.16に調整し、乳剤Aを得た。乳剤Aの調製において平板粒子成長時の20%臭化カリウム水溶液を、17%臭化カリウムと3%ヨウ化カリウムの混合水溶液を用いて調製した乳剤を乳剤Bとした。その後乳剤A及びBを最適感度となるようにチオシアン酸カリウムと塩化金酸およびチオ硫酸ナトリウムを\*

\*添加し、55℃で50分間熟成した。上記のようにして得られた乳剤を50℃に保ちながら表1に示した第一色素を添加して50℃で30分間攪拌した後第二色素を添加し、さらに50℃で30分間攪拌した。以上のようにして表1に示す試料101～109を作成した。

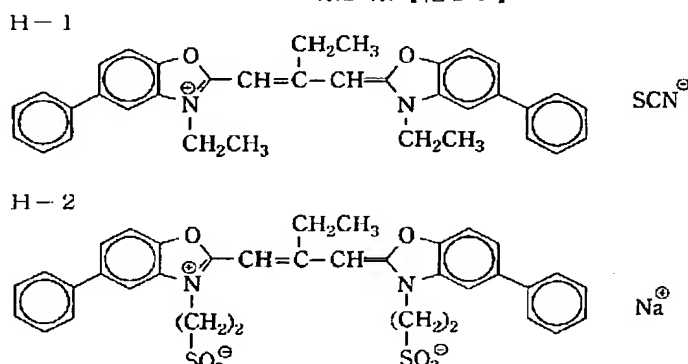
【0073】

【表1】

|        | 乳剤 | 第一色素 |                               | 第二色素 |                               | 備考  |
|--------|----|------|-------------------------------|------|-------------------------------|-----|
|        |    | 色素種  | 添加量<br>( $10^{-3}$ mol/Agmol) | 色素種  | 添加量<br>( $10^{-3}$ mol/Agmol) |     |
| 試料 101 | A  | H-1  | 4.00                          | なし   |                               | 比較例 |
| 試料 102 | A  | H-1  | 2.00                          | H-2  | 2.00                          | 比較例 |
| 試料 103 | A  | S-12 | 4.00                          | なし   |                               | 比較例 |
| 試料 104 | A  | S-12 | 2.00                          | H-2  | 2.00                          | 本発明 |
| 試料 105 | A  | S-12 | 2.00                          | S-54 | 2.00                          | 本発明 |
| 試料 106 | A  | S-12 | 2.00                          | S-56 | 2.00                          | 本発明 |
| 試料 107 | A  | S-12 | 2.00                          | S-55 | 2.00                          | 本発明 |
| 試料 108 | A  | S-13 | 2.00                          | S-55 | 2.00                          | 本発明 |
| 試料 109 | B  | S-13 | 2.00                          | S-55 | 2.00                          | 本発明 |

【0074】

※20※【化19】



【0075】色素吸着量は、得られた液体乳剤を10,000rpmで10分間遠心沈降させ、沈殿を凍結乾燥した後、沈殿0.05gを25%チオ硫酸ナトリウム水溶液25mlとメタノールを加えて50mlにした。この溶液を高速液体クロマトグラフィーで分析し、色素濃度を定量して求めた。

【0076】単位面積当たりの光吸収強度の測定は、得られた乳剤をスライドガラス上に薄く塗布し、カールツァイス株式会社製の顕微分光光度計MSP65を用いて以下の方法でそれぞれの粒子の透過スペクトルおよび反射スペクトルを測定して、吸収スペクトルを求めた。透過スペクトルのリファレンスは粒子の存在しない部分を、反射スペクトルは反射率の分かっているシリコンカーバイドを測定してリファレンスとした。測定部は直径1μmの円形アパチャー部であり、粒子の輪郭にアパチャー部が重ならないように位置を調整して14000cm<sup>-1</sup>(714nm)から28000cm<sup>-1</sup>(357nm)までの波数領域で透過スペクトル及び反射スペクトルを測定し、1-T(透過率)-R(反射率)を吸収率

Aとして吸収スペクトルを求めた。ハロゲン化銀の吸収を差し引いて吸収率A'とし、-Log(1-A')を波数(c<sup>-1</sup>)に対して積分した値を1/2にして単位表面積あたりの光吸収強度とした。積分範囲は14000cm<sup>-1</sup>から28000cm<sup>-1</sup>までである。この際、光源はタングステンランプを用い、光源電圧は8Vとした。光照射による色素の損傷を最小限にするため、一次側のモノクロメータを使用し、波長間隔は2nm、スリット幅を2.5nmに設定した。

【0077】また得られた乳剤にゼラチン硬膜剤、及び塗布助剤を添加し、塗布銀量が3.0g-Ag/m<sup>2</sup>になるように、セルロースアセテートフィルム支持体上に、ゼラチン保護層とともに同時塗布した。得られたフィルムをタングステン電球(色温度2854K)に対して連続ウェッジ色フィルターを通して1秒間露光した。色フィルターとしては、ハロゲン化銀を励起する青露光としてUVD33SフィルターとV40フィルター(東芝ガラス(株)製)を組み合わせることで波長域330nmから400nmの光を試料に照射した。また色素側

を励起するマイナス青露光として富士ゼラチンフィルタ—SC-52（富士フイルム（株）製）を通すことで520nm以下の光を遮断し、試料に照射した。露光した試料は、下記の表面現像液MAA-1を用いて20℃で10分間現像した。

【0078】表面現像液MAA-1

|                  |       |
|------------------|-------|
| メトール             | 2.5g  |
| L-アスコルビン酸        | 10g   |
| ナボックス（富士フイルム（株）） | 35g   |
| 臭化カリウム           | 1g    |
| 水を加えて            | 1リットル |
| pH               | 9.8   |

10 昇した。  
【0079】

【表2】

表2

|       | 単位表面積あたりの光吸収強度 | 第一色素 |                               |            | 第二色素 |                               |            | 備考  |
|-------|----------------|------|-------------------------------|------------|------|-------------------------------|------------|-----|
|       |                | 色素種  | 吸着量<br>( $10^{-3}$ mol/Agmol) | 被覆率<br>(%) | 色素種  | 吸着量<br>( $10^{-3}$ mol/Agmol) | 被覆率<br>(%) |     |
| 試料101 | 82             | H-1  | 1.45                          | 97         | なし   |                               |            | 比較例 |
| 試料102 | 83             | H-1  | 1.37                          | 91         | H-2  | 0.12                          | 8          | 比較例 |
| 試料103 | 80             | S-12 | 1.41                          | 94         | なし   |                               |            | 比較例 |
| 試料104 | 137            | S-12 | 1.55                          | 103        | H-2  | 0.97                          | 65         | 本発明 |
| 試料105 | 180            | S-12 | 1.67                          | 113        | S-54 | 1.42                          | 95         | 本発明 |
| 試料106 | 195            | S-12 | 1.75                          | 117        | S-56 | 1.56                          | 104        | 本発明 |
| 試料107 | 206            | S-12 | 1.83                          | 122        | S-55 | 1.63                          | 109        | 本発明 |
| 試料108 | 221            | S-13 | 1.92                          | 128        | S-55 | 1.85                          | 123        | 本発明 |
| 試料109 | 225            | S-13 | 1.94                          | 129        | S-55 | 1.91                          | 127        | 本発明 |

【0080】

※ ※【表3】

表3

|       | 青感度 | マイナス青感度 | 色増感感度<br>(マイナス青感度/青感度) | 備考  |
|-------|-----|---------|------------------------|-----|
| 試料101 | 100 | 100     | 100                    | 比較例 |
| 試料102 | 97  | 98      | 101                    | 比較例 |
| 試料103 | 98  | 98      | 100                    | 比較例 |
| 試料104 | 96  | 122     | 157                    | 本発明 |
| 試料105 | 95  | 154     | 197                    | 本発明 |
| 試料106 | 95  | 167     | 212                    | 本発明 |
| 試料107 | 94  | 174     | 226                    | 本発明 |
| 試料108 | 95  | 185     | 232                    | 本発明 |
| 試料109 | 95  | 193     | 241                    | 本発明 |

【0081】＜実施例2＞特開平8-29904号の実施例5の乳剤Dと同様に平板状沃臭化銀乳剤を調製して、乳剤2Aとした。多層カラー感光材料は特開平8-29904号の実施例5の試料101に従い同様に作製した。特開平8-29904号の実施例5の試料101における第5層乳剤Dを乳剤2Aに置き換え、ExS-1、2、3の代わりにH-3を $1.1 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した後にH-4を $1.0 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した試料を201、もしくはS-7を $1.1 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した後にH-4を $1.0 \times 10^{-3}$  mol/Ag mol添加した試料を202とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計（富士写真フイルム株式会社）の光に光学ウェッジと赤色フィルターを通して1/100秒露光を与え、特

\*現像したフィルムは富士自動濃度計で光学濃度を測定し、被りは未露光部の濃度として、感度は被り+0.2の光学濃度を与えるのに要した光量の逆数を比較例1を基準とした相対値として示した。結果を表2および表3に示す。表2で示されるように本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで粒子表面上に多層吸着させることができ、粒子表面の単位面積当たりの光吸収強度（一粒子の光吸収強度の1/2）が飛躍的に増加した。さらにこの結果表3で示されるように色増感感度が飛躍的に上

開平8-29904号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理をしてシアン濃度測定を行なった。結果を表4に示した。感度はかぶり濃度+0.2の濃度を与える露光量の逆数で表し試料201を基準とした相対値で示した。

【0082】

【表4】

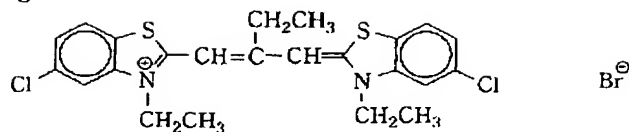
表4

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料201 | 100 (基準)          |
| 試料202 | 229               |

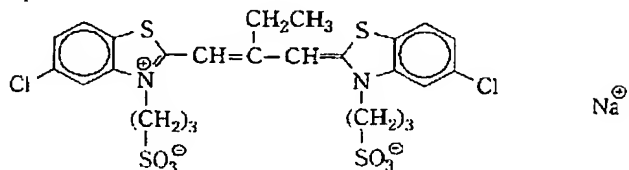
【0083】

## 【化 20】

H-3



H-4



【0084】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加しネガ型多層カラー感光材料においても感度が上昇することが分かった。

<実施例3>特開平7-92601号の実施例1の乳剤1において、分光増感色素S-1の替わりにH-1とH-5の混合物を添加した乳剤を乳剤3Aとした。H-1およびH-5の添加量はそれぞれ $3.25 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ であ

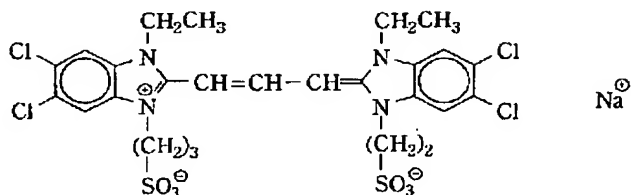
20

った。同様にS-13とS-49の混合物を添加した乳剤を乳剤3Bとした。S-13およびS-49の添加量はそれぞれ $3.25 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ であった。また特開平7-92601号の実施例1の乳剤1において、2回目のダブルジェット中の銀電位を+65mVから+115mVに変更し、さらに分光増感色素S-1の替わりにH-1とH-5の混合物を添加した乳剤を乳剤3Cとした。H-1およびH-5の添加量はそれぞれ $3.25 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ であ

30

った。同様にS-13とS-49の混合物を添加した乳剤を乳剤3Dとした。S-13およびS-49の添加量はそれぞれ $3.25 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 、 $3.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ であった。多層カラー感光材料は特開平7-92601号の実施例4の試料401に従い同様に作製した。特開平7-92601号

H-5



【0087】本発明のハロゲン化銀乳剤を用いることで色素吸着量が増加し反転多層カラー感光材料においても感度が上昇することが分かった。

<実施例4>特開平5-313297号の実施例1の乳剤1および乳剤5と同様に八面体臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤および六角平板状臭化銀内部潜像型直接ポジ乳剤を調製して、これを乳剤4Aおよび乳剤4Bとした。カラー拡

50

の実施例4の試料401の第9層の乳剤1を乳剤3Aもしくは乳剤3Bに変更した試料を試料301および試料302とした。同様に、同実施例の第9層の乳剤1を乳剤3Cもしくは乳剤3Dに変更した試料を試料303および試料304とした。こうして得た試料の感度評価を行なった。特開平7-92601号の実施例4と同様に1/50秒の露光とカラー反転現像処理してマゼンタ濃度測定を行なった。結果を表5に示した。感度は十分な露光を与えて得られる最低濃度+0.2の濃度を与えるのに必要な露光量の逆数を求め、試料301の感度を100とする相対値として示した。

【0085】

【表5】

表5

|        | 感度<br>(最低濃度プラス0.2) |
|--------|--------------------|
| 試料 301 | 100 (基準)           |
| 試料 302 | 228                |
| 試料 303 | 96                 |
| 試料 304 | 243                |

【0086】

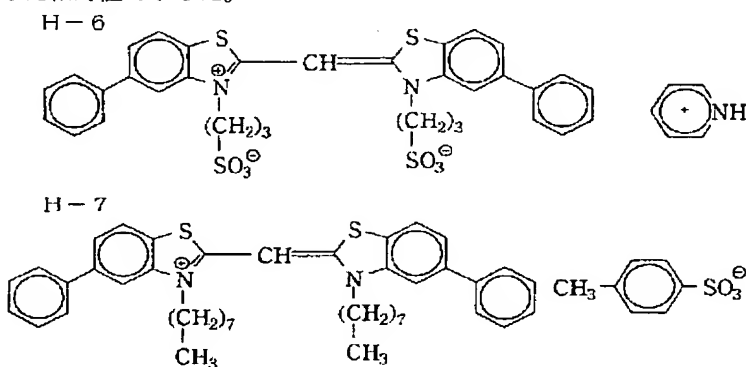
【化 21】

散転写真フィルムは特開平5-313297号の実施例1の試料101に従い同様に作製した。特開平5-313297号の実施例1の試料101の第16層の乳剤-2を乳剤4Aと置き換え、増感色素(3)の添加の替わりにH-6を $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した後にH-7を $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した試料を試料401、S-52を $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$

mol 添加した後にH-7を $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した試料を試料402とした。同様に同実施例の試料101の第16層の乳剤-2を乳剤4Bと置き換え、増感色素(3)の添加の替わりにH-6を $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した後にH-7を $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した試料を試料403、S-52を $4.5 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した後にH-7を $4.0 \times 10^{-3} \text{ mol / Ag mol}$ 添加した試料を試料404とした。こうして得た試料の感度を調べるために、特開平5-313297号の

10

実施例1と同様の露光と処理工程と処理液を用いて処理し、転写濃度をカラー濃度計で測定した。結果を表6に示した。感度は濃度1.0を与える露光量の逆数で表し、試料401を基準とした相対値で示した。



【0090】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加しカラー拡散転写写真フィルムにおいても感度が上昇することが分かった。

<実施例5>特開平4-142536号の実施例2の乳剤Fの調製において、赤感性増感色素(S-1)を硫黄増感前に添加せず、トリエチルチオ尿素の硫黄増感に加えて、塩化金酸も併用して最適に金硫黄増感し、金硫黄増感後、H-8を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$ とH-9を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$ をあらかじめ混合した後に添加した乳剤を乳剤5A、S-3を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$ とS-53を $3.5 \times 10^{-4} \text{ mol / Ag mol}$ をあらかじめ混合した後に添加した乳剤を乳剤5Bとした。多層カラー印画紙は特開平6-347944号の実施例1の試料20に従い同様に作製した。特開平6-347944号の実施例1の試料20における第1層の乳剤を乳剤5Aもしくは乳剤5Bに変更した試料を試料501および試料502とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FV型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウエッジと青色フィルターを通して1/10秒露光を与え、特開平6-347944号の実施例1と同じ処理工程と処理液を用いて発色現像処理を行ない、イエロー濃度測定を行った。結果を表7に示した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し試料501の感度を基準とした相対値で表した。

30

40

【0088】

【表6】

表6

|       | 感度<br>(濃度1.0) |
|-------|---------------|
| 試料401 | 100 (基準)      |
| 試料402 | 198           |
| 試料403 | 121           |
| 試料404 | 229           |

【0089】

【化22】

【0091】

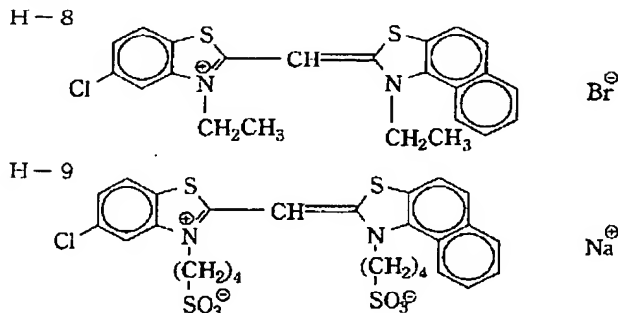
【表7】

表7

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料501 | 100 (基準)          |
| 試料502 | 258               |

【0092】

【化23】



【0093】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加し多層カラー印画紙においても感度が上昇することが分かった。

<実施例6>特願平7-232036号の実施例1の乳剤Aと同様に平板状塩化銀乳剤を調製して、同実施例の化学増感

50

(B)において、増感色素-1、2の添加の替わりにH-1を $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ を添加した後、金硫黄セレン増感し、さらにH-1を $1.5 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ とH-2を $2.2 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ とH-4を $3.8 \times 10^{-6} \text{mol/Ag mol}$ の混合溶液を添加した乳剤を乳剤6A、S-13を $1.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ を添加した後、金硫黄セレン増感し、さらにS-13を $1.5 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ とS-55を $2.2 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ とS-49を $3.8 \times 10^{-6} \text{mol/Ag mol}$ の混合溶液を添加した乳剤を乳剤6Bとした。塗布試料は特願平7-232036号の実施例1の乳剤を乳剤6Aもしくは乳剤6Bに置き換え、同実施例と同様に支持体上に乳剤層と表面保護層とを組み合わせ同時押し出し法により両面に塗布し、これを試料601および試料602とした。片面当たりの塗布銀量は $1.75 \text{g/m}^2$ とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士写真フィルム(株)社製のXレイオルソスクリーンHGMを使用して両側から0.05秒の露光を与え、特願平7-232036号の実施例1と同様に自動現像機と処理液を用いて処理した。結果を表8に示した。感度はかぶり+0.1の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し試料601の感度を基準とした相対値で表した。

【0094】

【表8】

表8

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料601 | 100 (基準)          |
| 試料602 | 307               |

【0095】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加しXray感材においても感度が上昇することが分かった。露光時に使用したXレイオルソスクリーンHGMのかわりにHR-4もしくはHGHで露光しても同様の効果が得られた。

<実施例7>特願平7-146891号の実施例2の乳剤Dとは、増感色素-2および3を添加しないことのみ異なる平板状塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤7Aとした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fを乳剤7Aに置き換え、増感色素-1の替わりにH-2を $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した後にH-1を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料701、H-2を $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した後にS-11を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料702とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと緑

色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。結果を表9に示した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し、試料701の感度を基準とする相対値で示した。

【0096】

【表9】

表9

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料701 | 100 (基準)          |
| 試料702 | 296               |

【0097】本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加し(111)面を外表面とする塩化銀平板乳剤においても感度が上昇することが分かった。

<実施例8>特願平7-146891号の実施例3の乳剤Fと同様に八面体塩化銀乳剤を調製して、これを乳剤8Aとした。塗布試料は特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fに従い同様に作製した。特願平7-146891号の実施例3の塗布試料Fの乳剤Fを乳剤8Aに置き換え、増感色素-1の替わりにH-10を $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した後にH-11を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料801、S-5を $3.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した後にH-11を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol/Ag mol}$ 添加した乳剤で置き換えた試料を試料802とした。こうして得た試料の感度を調べるために、富士FW型感光計(富士写真フィルム株式会社)の光に光学ウェッジと青色フィルターを通して1/100秒露光を与え、富士写真フィルムCN16処理を行い写真性を比較した。結果を表10に示した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数で表し、試料801の感度を基準とした相対値で表した。

【0098】

【表10】

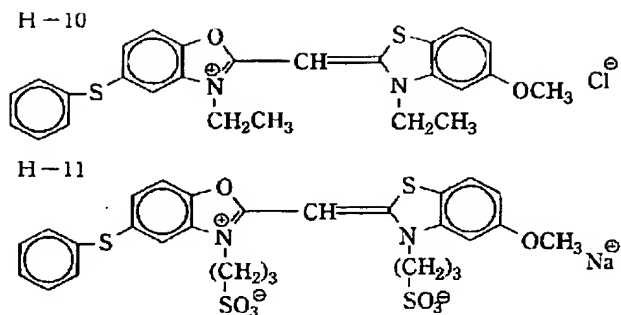
表10

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料801 | 100 (基準)          |
| 試料802 | 319               |

【0099】

【化24】

59



【0100】このように本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加し八面体塩化銀乳剤においても感度が上昇することが分かった。

<実施例9>欧州特許第0699950号の乳剤CCと同様に平板粒子乳剤を調製し、化学増感する際に、色素1及び色素8の代わりにH-6を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ 添加して化学増感した後、H-6を $4.0 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ とH-7を $5.5 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ 添加した乳剤を乳剤9A、S-2を $2.0 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ 添加して化学増感した後、S-2を $4.0 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ とS-52を $5.5 \times 10^{-3} \text{mol} / \text{Ag mol}$ 添加した乳剤を乳剤9Bとした。塗布試料は欧州特許

60

第0699950号の実施例の塗布試料と同様に作成し、乳剤9Aを用いた試料を試料901、乳剤9Bを用いた試料を試料902とした。露光及び現像も該特許と同様に行い、写真性を比較した。結果を表11に示した。感度はかぶり+0.2の濃度を与えるに要する露光量の逆数の対数で表し、試料901の感度を基準とした相対値で表した。

【0101】

【表11】

10

表 1 1

|       | 感度<br>(かぶりプラス0.2) |
|-------|-------------------|
| 試料901 | 100 (基準)          |
| 試料902 | 419               |

【0102】このように本発明のハロゲン化銀写真乳剤を用いることで色素吸着量が増加し平板粒子乳剤においても感度が上昇することが分かった。

【0103】

【発明の効果】本発明により、粒子表面の単位面積当たりの光吸収率の高いハロゲン化銀乳剤と該乳剤を利用した高感度な写真感光材料を提供することができる。

20

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載  
 【部門区分】第6部門第2区分  
 【発行日】平成14年7月10日(2002. 7. 10)

【公開番号】特開平10-171058  
 【公開日】平成10年6月26日(1998. 6. 26)  
 【年通号数】公開特許公報10-1711  
 【出願番号】特願平8-333785  
 【国際特許分類第7版】

G03C 1/12  
 1/14  
 1/22

【FI】

G03C 1/12  
 1/14  
 1/22

【手続補正書】

【提出日】平成14年4月8日(2002. 4. 8)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

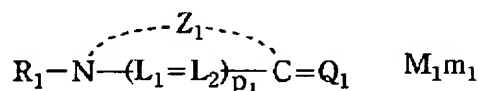
【特許請求の範囲】

【請求項1】 アニオン性色素とカチオン性色素を含有し、かつ該アニオン性色素とカチオン性色素の少なくともいずれかの電荷が2価以上であることを特徴とするハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項2】 該カチオン性色素が2価以上であることを特徴とする請求項1記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項3】 該カチオン性色素が一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1または2記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【化26】



式(I)中、 $Q_1$ はメチン色素を形成するために必要なメチン基又はポリメチン基を表す。 $Z_1$ は5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $R_1$ は置換されてよい、アルキル基またはアラルキル

基を表す。 $L_1$ および $L_2$ はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、 $p_1$ は0または1を表す。 $M_1$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要な陰イオンの存在を表し、 $m_1$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。

【請求項4】 前記一般式(I)の $R_1$ がアンモニオ基で置換されたアルキル基またはアラルキル基であることを特徴とする請求項3記載のハロゲン化銀写真乳剤。

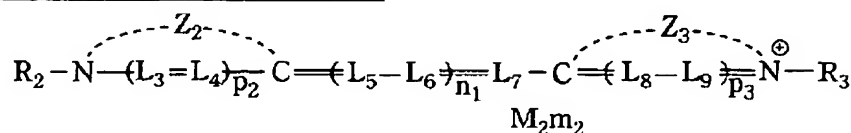
【請求項5】 該アンモニオ基が置換または無置換のトリアルキルアンモニオ基(アルキル基の炭素数は1~7)であることを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項6】 該アンモニオ基が含窒素複素環の4級塩であることを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項7】 該アンモニオ基が無置換トリアルキルアンモニオ基(アルキル基の炭素数は1~4)またはピリジニオ基であることを特徴とする請求項4記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項8】 前記カチオン性色素が下記一般式(I)で表されることを特徴とする請求項1または2記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【化27】



式(I)中、 $Z_2$ および $Z_3$ は各々5又は6員の含窒素複素環を形成するために必要な原子群を表す。 $R_2$ および

$R_3$ は各々置換されてよい、アルキル基またはアラルキル基を表す。 $L_3$ 、 $L_4$ 、 $L_5$ 、 $L_6$ 、 $L_7$ 、 $L_8$ および $L_9$

はそれぞれ独立に置換基を有していてもよいメチン基を表し、 $p_2$ 、 $p_3$ は0または1を表す。 $n_1$ は0、1、2または3を表す。 $M_2$ は色素のイオン電荷を中性にするために必要な陰イオンの存在を表し、 $m_2$ は分子の電荷を中和するのに必要な0以上8以下の数を表す。

【請求項9】 前記一般式(I I)の $R_2$ および $R_3$ が各々アンモニオ基で置換されたアルキル基またはアラルキル基であることを特徴とする請求項8記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項10】 該アンモニオ基が置換または無置換のトリアルキルアンモニオ基(アルキル基の炭素数は1～7)であることを特徴とする請求項9記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項11】 前記アニオン性色素とカチオン性色素の総添加量がハロゲン化銀乳剤粒子表面に対する飽和被覆量の100%以上700%以下であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項12】 前記アニオン性色素とカチオン性色素の比率が0.1～1.0であることを特徴とする請求項1～11のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項13】 ハロゲン化銀乳剤粒子表面の単位面積あたりの増感色素による光吸収強度が100以上であることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項14】 増感色素がハロゲン化銀乳剤粒子表面上に多層吸着していることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項15】 前記アニオン性色素とカチオン性色素とを分割して添加することを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項16】 前記増感色素の一部を添加した後化学増感をおこない、その後残りの増感色素を添加することを特徴とする請求項15に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項17】 分割して添加する増感色素において、後から添加する色素の還元電位が先に添加する色素の還元電位と等しいかあるいはこれより卑であることを特徴とする請求項15または16に記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項18】 前記の分割して添加する増感色素において、後から添加する色素のゼラチン乾膜中での蛍光収率が0.5以上であることを特徴とする請求項15～17のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項19】 ハロゲン化銀乳剤粒子がアスペクト比10以上の平板状粒子であることを特徴とする請求項1～18のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤。

【請求項20】 ハロゲン化銀乳剤粒子の最外表面のハロゲン組成がヨード0.1mol%以上であることを特徴とする請求項1～19のいずれかに記載のハロゲン化

銀写真乳剤。

【請求項21】 前記請求項1～20のいずれかに記載のハロゲン化銀写真乳剤を含有した乳剤層を有することを特徴とするハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項22】 前記請求項1～20のいずれかのハロゲン化銀写真乳剤を含有した乳剤層を有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項23】 前記カラー写真感光材料がバラスト基を有する非拡散性のカプラーまたはポリマー化されたカプラーを含有する請求項22記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項24】 前記カラー写真感光材料において、カプラーの分散媒として、25℃における誘電率が2～20であり、かつ、沸点が140℃以上である高沸点有機溶媒を用いることを特徴とする請求項23記載のハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【請求項25】 前記ハロゲン化銀写真感光材料中の親水性コロイド層に染料を耐拡散性状態で含有させたことを特徴とする請求項21記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【請求項26】 透明磁気記録層を有することを特徴とする請求項21記載のハロゲン化銀写真感光材料。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0045

【補正方法】変更

【補正内容】

【0045】本発明で使用するカチオン性色素とアニオン性色素の添加量の合計は、飽和被覆量の100%以上700%以下であることが好ましく、さらに好ましくは160%以上500%以下であり、特に好ましくは200%以上400%以下である。カチオン性色素とアニオン性色素は、いかなる比率でも用いることができるが、好ましくはカチオン性色素／アニオン性色素の比が0.1～1.0であり、さらに好ましくは0.5～2であり、特に好ましくは0.8～1.25である。色素の添加は数種の色素をあらかじめ混合して乳剤に添加してもよいが、カチオン性のシアニン色素とアニオン性のシアニン色素は分割して添加することが好ましい。またそれぞれの色素はさらに何度かに分割して添加しても良い。アニオン性の色素とカチオン性の色素はどちらを先に添加してもかまわないが、先に添加する色素は飽和被覆量の100%以上、好ましくは150%以上、さらに好ましくは200%以上添加することが好ましい。色素を分割して添加する場合には、後から添加する色素のゼラチン乾膜中での蛍光収率は好ましくは0.5以上であり、さらに0.8以上であることが好ましい。また後から添加する色素の還元電位が先に添加する色素の還元電位と等しいかあるいは卑である、さらに0.03V以上卑であることがより好ましい。また後から添加する酸化電位が先

に添加する色素の酸化電位より0.01V以上卑である、さらに0.03V以上卑であることがより好ましい。色素の添加は乳剤調製時のいかなる時期に添加してもよい。色素の添加温度は何度でもよいが、色素添加時の乳剤温度は好ましくは10℃以上75℃以下、特に好ましくは30℃以上65℃以下である。本発明で用いられる乳剤は未化学増感でもよいが、化学増感してあることが好ましい。色素の全添加量が化学増感前に添加されてもよいし、化学増感後に添加されてもよいが、添加色素の一部を添加した後に化学増感を行い、その後残りの色素を添加することがより好ましい。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0047

【補正方法】変更

【補正内容】

【0047】本発明において感光機構をつかさどる写真乳剤にはハロゲン化銀として臭化銀、ヨウ臭化銀、塩臭化銀、ヨウ化銀、ヨウ塩化銀、ヨウ臭塩化銀、塩化銀のいずれを用いてもよいが、乳剤最表面のハロゲン組成が0.1mol%以上、さらに好ましくは1mol%以上、特に好ましくは5mol%以上のヨードを含むことによりより強固な多層吸着構造が構築できる。粒子サイ

ズ分布は、広くても狭くてもいずれでもよいが、狭い方がより好ましい。写真乳剤のハロゲン化銀粒子は、立方体、八面体、十四面体、斜方十二面体のような規則的(regular)な結晶体を有するもの、また球状、板状などのような変則的(irregular)な結晶形をもつもの、高次の面(hkl面)をもつもの、あるいはこれらの結晶形の粒子の混合からなってもよいが、好ましくは平板状粒子であり、特に好ましくはアスペクト比10以上、さらに好ましくは20以上の粒子である。ここで言うアスペクト比とは平板状粒子の円相当径を厚みで割った値である。高次の面を持つ粒子についてはJournal of Imaging Science誌、第30巻(1986年)の247頁から254頁を参照することができる。また、本発明に用いられるハロゲン化銀写真乳剤は、上記のハロゲン化銀粒子を単独または複数混合して含有していても良い。ハロゲン化銀粒子は、内部と表層が異なる相をもっている、接合構造を有するような多相構造であっても、粒子表面に局在相を有するものであっても、あるいは粒子全体が均一な相から成っていても良い。またそれらが混在していてもよい。これら各種の乳剤は潜像を主として表面に形成する表面潜像型でも、粒子内部に形成する内部潜像型のいずれでもよい。